

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CAMILA SUEMI INAGAKI

FILMES FINOS E TRANSPARENTES DE NANOCOMPÓSITOS ENTRE
POLITIOFENO, NANOPARTÍCULAS DE OURO E NANOESTRUTURAS DE
CARBONO: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO

CURITIBA

2018

CAMILA SUEMI INAGAKI

FILMES FINOS E TRANSPARENTES DE NANOCOMPÓSITOS ENTRE
POLITIOFENO, NANOPARTÍCULAS DE OURO E NANOESTRUTURAS DE
CARBONO: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação
em Química, Setor de Ciências Exatas,
Universidade Federal do Paraná, como requisito
parcial à obtenção do título de Doutora em
Química, Área de Concentração: Química
Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Marcela Mohallem
Oliveira

CURITIBA

2018

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

I35f

Inagaki, Camila Suemi

Filmes finos e transparentes de nanocompósitos entre poliofenol, nanopartículas de ouro e nanoestruturas de carbono: preparação, caracterização e aplicação / Camila Suemi Inagaki. – Curitiba, 2018.

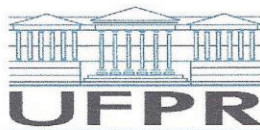
Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química. 2018.

Orientador: Aldo José Gorgatti Zarbin. Coorientadora: Marcela Mohallem Oliveira.

1. Filmes finos. 2. Nanotubos de carbono. 3. Polimerização. 4. Células solares. 5. Nanocompósitos (Materiais). I. Universidade Federal do Paraná. II. Zarbin, Aldo José Gorgatti. III. Oliveira, Marcela Mohallem. IV. Título.

CDD: 530.4175

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **CAMILA SUEMI INAGAKI** intitulada: **FILMES FINOS E TRANSPARENTES DE NANOCOMPÓSITOS ENTRE POLITIOFENO, NANOPARTÍCULAS DE OURO E NANOESTRUTURAS DE CARBONO: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa. A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

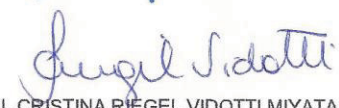
Curitiba, 31 de Outubro de 2018.


ALDO JOSÉ GORGATTI ZARBIN
Presidente da Banca Examinadora


MARIA LUIZA ROCCO DUARTE PEREIRA
Avaliador Externo


MÁRCIO PERES DE ARAÚJO
Avaliador Interno


LUCIMARA STOLZ ROMAN
Avaliador Externo


IZABEL CRISTINA RIEGEL VIDOTTI MIYATA
Avaliador Interno

*À minha família,
com todo carinho.*

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin, por toda orientação ao longo desses quatro anos de doutorado, não somente pelo cunho científico, mas também pelos ensinamentos de vida que levarei comigo sempre. Obrigada pela oportunidade de ter feito parte do Grupo de Química de Materiais (GQM), um grupo de pesquisa excepcional, com pessoas maravilhosas e competentes, no qual aprendi muitas coisas.

À minha coorientadora, Prof^a. Dr^a. Marcela Mohallem Oliveira, pelo companheirismo, orientação e colaboração para execução desse trabalho, principalmente com as imagens de microscopia eletrônica de transmissão.

Aos membros da banca de defesa: Prof^a. Dr^a. Maria Luiza Rocco Duarte Pereira, Prof^a. Dr^a. Lucimara Stolz Roman, Prof^a. Dr^a. Izabel Cristina Riegel Vidotti Miyata e Prof. Dr. Márcio Perez Araújo por terem aceito o convite para avaliar esse trabalho.

Aos membros da banca de qualificação: Prof^a. Dr^a. Izabel Cristina Riegel Vidotti Miyata, Prof. Dr. Antonio Sálvio Mangrich e Prof. Dr. Márcio Perez Araújo, pelos conselhos e contribuições dadas no exame de qualificação.

À Prof^a. Dr^a. Lucimara Stolz Roman e a todos os membros do grupo de Dispositivos Nanoestruturados (DiNE-UFPR), pela parceria na fabricação e caracterização dos dispositivos fotovoltaicos.

À Prof^a. Dr^a. Maria Luiza R. D. Pereira e sua aluna Thauany Hellman, pela colaboração científica nesse trabalho com as caracterizações dos materiais realizadas no Departamento de Física-UFRJ e no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

Ao Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino Júnior e ao Prof. Dr. Márcio Fernando Bergamini, pela enorme disposição em me ajudar nesse trabalho com a aplicação dos materiais como sensores eletroquímicos, orientando, discutindo resultados e compartilhando seus conhecimentos.

Aos GQMs e ex-GQMs, pelo grande apoio, ajuda, discussões científicas, amizade e às boas risadas no laboratório.

À Prof^a. Dr^a. Elisa Souza Orth e ao Grupo de Catálise e Cinética (GCC), pelo companheirismo e parceria.

Aos docentes, técnicos, secretários e a todos que de alguma forma contribuíram e me ajudaram ao longo desses anos.

Aos meus pais, Tetsuo e Misue, e irmãs, Tatiana, Luciana e Fernanda por toda a base fornecida para que eu chegasse até aqui; apesar da distância, sempre estiveram muito presentes, me apoiando. Em especial agradeço a minha querida mãe, guerreira e zelosa, que não mediu esforços para o meu bem-estar.

Ao meu amado e companheiro Gilson, pelo amor, carinho, compreensão e porto seguro que tem sido para mim.

Aos meus parentes que moram em Curitiba, que me acolheram desde o início dessa jornada do doutorado.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME-UFPR), pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão e medidas de espectroscopia Raman.

Ao Carlos Eduardo Cava, que disponibilizou o equipamento para as medidas de espessura na UTFPR-Londrina.

Ao Departamento de Química-UFPR pela amizade, infraestrutura e formação acadêmica no Programa de Pós-Graduação em Química.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa concedida.

RESUMO

Esse trabalho relata a síntese e a caracterização de nanocompósitos contendo politiofeno/nanopartículas de ouro (PT/Au) e politiofeno/nanopartículas de ouro/nanotubos de carbono (PT/Au/NTC), obtidos na forma de filmes finos por meio da rota de polimerização interfacial líquido-líquido. Na rota sintética aqui proposta, o polímero e as nanopartículas metálicas são obtidos simultaneamente em uma etapa única, através de uma reação redox entre o tiofeno e o ácido tetracloroáurico, formando um filme auto suportado na interface de dois líquidos imiscíveis (n-hexano e água). Variáveis de síntese como o tempo de reação e as quantidades de monômero e NTCs no sistema foram investigadas. Observou-se que filmes obtidos com menor tempo de reação são mais finos e transparentes, constituídos por um PT de cadeias curtas e defeituosas, e altamente decorados com nanopartículas de ouro esféricas de tamanho médio menor que 10 nm de diâmetro. À medida que o tempo de reação e a quantidade de monômero aumentam, os filmes apresentam um polímero com cadeias maiores e com a presença de partículas de ouro maiores, decorrentes de um maior grau de polimerização do tiofeno e um crescimento anisotrópico das partículas, tornando-se mais espessos, menos transparentes e mais heterogêneos. Nos filmes contendo NTCs, observou-se que há um rendimento maior de produto comparado aos filmes na ausência destes, indicando que os nanotubos aceleraram a reação de polimerização. Amostras com maiores quantidades de NTC formaram filmes mais heterogêneos, devido à aglomeração de NTCs que induz a densificação do polímero e a agregação das nanopartículas de ouro sobre os NTCs. O estudo desses materiais como camada ativa de células solares orgânicas mostrou que os filmes de PT/Au contendo nanopartículas de ouro menores são os mais promissores para o efeito fotovoltaico, uma vez que as amostras contendo partículas de ouro grandes e/ou NTCs apresentaram comportamento resistivo ou de resistor, devido à alta condutividade. Foram realizados ainda tratamentos térmicos dos filmes de nanocompósitos utilizados nos dispositivos, sendo que o tratamento térmico a 200 °C por 30 minutos foi a melhor condição encontrada na otimização dos dispositivos com PT/Au, permitindo um aumento da eficiência para 0,1%, provavelmente devido à maior interação entre os componentes da camada ativa proporcionada pelo tratamento térmico. Os filmes com NTCs apresentaram maior estabilidade eletroquímica, e sendo assim foi testada sua potencialidade como sensores na detecção de dopamina, resultando em sensores otimizados apresentando um limite de detecção igual a 0,69 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e um limite de quantificação de 2,30 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Palavras-chave: Politiofeno. Nanopartícula de ouro. Nanotubo de carbono. Polimerização interfacial. Célula solar orgânica. Sensor eletroquímico.

ABSTRACT

This work reports the synthesis and characterization of nanocomposites containing polythiophene/gold nanoparticles (PT/Au) and polythiophene/gold nanoparticles/carbon nanotubes (PT/Au/CNT), obtained as thin films through the liquid-liquid interfacial polymerization route. In the synthetic route proposed here, the polymer and the metallic nanoparticles are obtained simultaneously, in a single step, through a redox reaction between thiophene and tetrachlorouric acid, forming a self-assembled film at the interface of two immiscible liquids (n-hexane and water). Synthesis variables such as reaction time and amounts of monomer and CNTs in the system were investigated. It was observed that films obtained at shorter reaction times are thinner and transparent, constituted by short and defective PT chains, and highly decorated with spherical gold nanoparticles presenting medium size smaller than 10 nm. As the reaction time and the amount of monomer increase, the films present a polymer with larger chains and with the presence of large gold particles due to a higher degree of polymerization and anisotropic growth of the particles, turning them thicker, less transparent and more heterogeneous. In the films containing CNTs, it was observed a higher yield of product compared to the films containing no nanotubes, indicating that they accelerated the polymerization reaction. The samples with higher amount of nanotube formed a more heterogeneous film, due to the agglomeration of NTCs, which induce polymer densification and the aggregation of the gold nanoparticles on the NTCs. The study of these materials as active layer of organic solar cells showed that the PT/Au films containing smaller gold nanoparticles are the most promising for the photovoltaic effect, since samples containing large gold particles and/or CNTs presented resistor or resistive behavior, due to the high conductivity. Moreover, thermal treatment of the nanocomposite films used in the devices were performed, in which the annealing of 200 °C for 30 minutes was the better condition found in the optimization of the PT/Au devices, allowing an increase in efficiency to 0.1%, probably due to the greater interaction between the active layer components provided by the thermal treatment. The films with CNTs showed higher electrochemical stability, and therefore, the potential of these films as sensors were investigated in detecting dopamine, resulting in optimized sensors showing a limit of detection of 0.69 $\mu\text{mol L}^{-1}$ and a limit of quantification of 2.30 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Keywords: Polythiophene. Gold nanoparticles. Carbon nanotube. Interfacial polymerization. Organic solar cell. Electrochemical sensor.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - (A) REPRESENTAÇÃO DOS ORBITAIS P_z (ACIMA) E REPRESENTAÇÃO LINEAR DE UMA ESTRUTURA DE RESSONÂNCIA (ABAIXO) DA MOLÉCULA 1,3-BUTADIENO. (B) DIAGRAMA DE ORBITAIS MOLECULARES RESULTANTES DA COMBINAÇÃO LINEAR DOS ORBITAIS ATÔMICOS P_z DO 1,3-BUTADIENO.....	25
FIGURA 2 – (A) REPRESENTAÇÃO DAS ESTRUTURAS DE RESSONÂNCIA DO PT: AROMÁTICA E QUINOIDAL. (B) ILUSTRAÇÃO DAS ESTRUTURAS QUÍMICAS DO PT (a) NEUTRO, (b) <i>PÔLARON</i> E (c) <i>BIPÔLARON</i> . (C) REPRESENTAÇÃO DA EVOLUÇÃO DA ESTRUTURA DE BANDAS EM POLÍMEROS HETEROCÍCLICOS, CONFORME O GRAU DE DOPAGEM: (a) NÃO DOPADO, (b) BAIXO GRAU DE DOPAGEM (<i>PÔLARON</i>), (c) GRAU INTERMEDIÁRIO DE DOPAGEM (<i>BIPÔLARON</i>) COM ESTADOS BIPOLARÔNICOS LOCALIZADOS (E_{b1} E E_{b2}) E (d) ALTO GRAU DE DOPAGEM, COM A FORMAÇÃO DE BANDAS <i>BIPOLARÔNICAS</i>	26
FIGURA 3 - (A) MECANISMO REPRESENTATIVO DE FOTOCONVERSÃO EM UMA CÉLULA SOLAR ORGÂNICA SOB ILUMINAÇÃO E (B) MODELO CONCEITUAL DE UMA MORFOLOGIA DE HETEROJUNÇÃO DE VOLUME.	29
FIGURA 4 – REPRESENTAÇÃO DE EMPACOTAMENTO MOLECULAR DO PT NÃO SUBSTITUÍDO (À ESQUERDA) E DO P3HT (À DIREITA), NA QUAL A DISTÂNCIA ENTRE AS CADEIAS SÃO INDICADAS POR “d”, SENDO $d' > d$. 31	
FIGURA 5 – INSERÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS METÁLICAS EM DIFERENTES GEOMETRIAS NA OPV, OCASIONANDO EFEITOS DE (A) ESPALHAMENTO DA LUZ; (B) R.P.S E (C) P.P.S.....	33
FIGURA 6 – ESQUEMA DE REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DA DOPAMINA (DA) GERANDO A DOPAMINA QUINONA (DAQ).....	34
FIGURA 7 – ESQUEMA DO MÉTODO DE DEPOSIÇÃO DOS FILMES PRODUZIDOS PELO SISTEMA INTERFACIAL LÍQUIDO-LÍQUIDO.	41
FIGURA 8 - ESQUEMA DO PROCESSO DE FOTOLITOGRAFIA E FABRICAÇÃO DOS ELETRODOS.	45
FIGURA 9 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE E FOTOCONDUTIVIDADE.....	46

FIGURA 10 - (A) REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ARQUITETURA DOS DISPOSITIVOS EM CORTE TRANSVERSAL, (B) VISTA DE CIMA DE UMA AMOSTRA COM 4 CONTATOS E (C) IMAGEM DIGITAL DOS DISPOSITIVOS PRONTOS.....	47
FIGURA 11 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE MEDIDAS $J \times V$ DOS DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS TANTO NO CLARO (AM 1.5G) QUANTO NO ESCURO.....	48
FIGURA 12 – REPRESENTAÇÃO DE ESQUEMA DE SÍNTESE DOS FILMES FINOS DE NANOCOMPÓSITOS DE PT/Au POR MEIO DA ROTA INTERFACIAL L-L.....	50
FIGURA 13 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA POLIMERIZAÇÃO DO TIOFENO E DA FORMAÇÃO DE OURO METÁLICO ATRAVÉS DA REAÇÃO DO TIOFENO COM ÁCIDO TETRACLOROÁURICO.....	51
FIGURA 14 - (A) ESPECTRO DE ABSORÇÃO UV-VIS, (B) MEDIDAS DE PERFILOMETRIA E TRANSMITÂNCIA EM 525 nm E (C) IMAGEM DIGITAL DOS FILMES PT/Au-4,5-100, PT/Au-8,5-100, PT/Au-12,5-100, PT/Au-16,5-100 E PT/Au-20,0-100 DA ESQUERDA PARA A DIREITA.	51
FIGURA 15 – (A) ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS (a-c) PT/Au-4,5-100; (d) PT/Au-8,5-100; (e) PT/Au-12,5-100; (f) PT/Au-16,5-100 E (g) PT/Au-20,0-100. (B) ESPECTROS DE IV DA AMOSTRA (a) PT/Au-4,5-100; (b) PT/Au-8,5-100; (c) PT/Au-12,5-100; (d) PT/Au-16,5-100 E (e) PT/Au-20,0-100.	53
FIGURA 16 - DIFRATOGRAMAS DOS FILMES COM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO, SENDO (a) PT/Au-4,5-100; (b) PT/Au-8,5-100; (c) PT/Au-12,5-100; (d) PT/Au-16,5-100 E (e) PT/Au-20,0-100.....	56
FIGURA 17 – IMAGENS DE MET DAS AMOSTRAS (A) PT/Au-4,5-100; (B) E (C) PT/Au-8,5-100; (D-G) PT/Au-12,5-100; (H-J) PT/Au-16,5-100 E (K); (L) PT/Au-20,0-100.	58
FIGURA 18 – DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DAS PARTÍCULAS DE OURO NOS FILMES DE (A) PT/Au-4,5-100; (B) PT/Au-12,5-100; (C) PT/Au-20,0-100.	58
FIGURA 19 - IMAGENS DE MEV (ESQUERDA) E MODO DE BACKSCATTERING (DIREITA) DAS AMOSTRAS (A) PT/Au-4,5-100; (B) PT/Au-8,5-100; (C) PT/Au-12,5-100; (D) PT/Au-16,5-100 E (E) PT/Au-20,0-100.	59

FIGURA 20 - EDS EM DIFERENTES PONTOS DA AMOSTRA PT/Au-8,5-100.	60
FIGURA 21 – (A) CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DOS FILMES DE PT/Au EM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO; (B) PROPORÇÃO PT: Au (%) NOS FILMES.	60
FIGURA 22 – (A) ESPECTRO DE ABSORÇÃO UV-VIS, (B) MEDIDAS DE PERFILOMETRIA E TRANSMITÂNCIA EM 525 nm E (C) IMAGEM DIGITAL DOS FILMES PT/Au-20,0-25, PT/Au-20,0-50, PT/Au-20,0-100, PT/Au-20,0-200 E PT/Au-20,0-400, DA ESQUERDA PARA A DIREITA.	64
FIGURA 23 – (A) ESPECTROS RAMAN E (B) DE IV DAS AMOSTRAS (a) PT/Au-20,0-25; (b) PT/Au-20,0-50; (c) PT/Au-20,0-100; (d) PT/Au-20,0-200; (e) PT/Au-20,0-400.	65
FIGURA 24 – IMAGENS DE MET DAS AMOSTRAS (A) PT/Au-20,0-25; (B) PT/Au-20,0-50 E (C) E (D) PT/Au-20,0-100. O DETALHE DA ESTRUTURA DE OURO EM (D) TAMBÉM SÃO FREQUENTEMENTE ENCONTRADAS NOS FILMES PT/Au-20,0-200 E PT/Au-20,0-400.....	66
FIGURA 25 – DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DAS PARTÍCULAS DE OURO NOS FILMES DE (F) PT/Au-20,0-25 E (G) PT/Au-20,0-50.	66
FIGURA 26 – IMAGENS DE MEV (ESQUERDA) E MODO DE <i>BACKSCATTERING</i> (DIREITA) DAS AMOSTRAS (A) PT/Au-20,0-25; (B) PT/Au-20,0-50; (C) PT/Au-20,0-100; (D) PT/Au-20,0-200 E (E) PT/Au-20,0-400.	67
FIGURA 27 – DIGRATOGRAMAS DOS FILMES COM DIFERENTES VOLUMES DE TIOFENO, SENDO (a) PT/Au-20,0-25; (b) PT/Au-20,0-50; (c) PT/Au-20,0- 100; (e) PT/Au-20,0-200; (e) PT/Au-20,0-400.	68
FIGURA 28 - (A) CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DOS FILMES DE PT/Au COM DIFERENTES VOLUMES DE TIOFENO; (B) COMPARAÇÃO ENTRE AS CURVAS DE TG DO O PÓ E DO FILME PRODUZIDOS EM DIFERENTES SÍNTESES.....	69
FIGURA 29 – (A) VOLTAMETRIA CÍCLICA DO FILME PT/Au-4,5-100; (B) COMPARAÇÃO DOS VOLTAMOGRAMAS REFERENTES AO CICLO 2 DOS FILMES COM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO; (C) COMPARAÇÃO DOS VOLTAMOGRAMAS REFERENTES AO CICLO 2 DOS FILMES COM	

DIFERENTES VOLUMES DE TIOFENO. CONDIÇÕES: 0.1 M LiClO ₄ EM CH ₃ CN, -1,5 A 1,0 V (vs Ag/Ag ⁺), 30 mV s ⁻¹	71
FIGURA 30 – (A) VOLTAMETRIA CÍCLICA DO FILME PT/Au-20,0-100; (B) COMPARAÇÃO DOS VOLTAMOGRAMAS REFERENTES AO CICLO 2 DOS FILMES COM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO; (C) COMPARAÇÃO DOS VOLTAMOGRAMAS REFERENTES AO CICLO 2 DOS FILMES COM DIFERENTES VOLUMES DE TIOFENO. CONDIÇÕES: 0.1 M LiClO ₄ EM CH ₃ CN, 0,0 A 1,0 V (vs Ag/Ag ⁺), 30 mV s ⁻¹	74
FIGURA 31 – (A) MEDIDA DE ESPECTROELETROQUÍMICA UV-VIS DO FILME PT/Au-20,0-200; (B) ESPECTROS UV-VIS DOS FILMES PT/Au COM DIFERENTES VOLUMES DE TIOFENO, QUANDO APLICADO O POTENCIAL DE 1,2 V; (C) IMAGEM DIGITAL DE UM FILME PT/Au DO ESTADO REDUZIDO PARA O ESTADO OXIDADO (DA ESQUERDA PARA A DIREITA).	75
FIGURA 32 – (A) VOLTAMETRIA CÍCLICA DO ELETRODO DE OURO <i>BULK</i> ; (B) VOLTAMETRIA CÍCLICA DO FILME PT/Au-4,5-100; COMPARAÇÃO DOS VOLTAMOGRAMAS REFERENTES AO (C) CICLO 1 E (D) CICLO 5 DOS FILMES COM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO; COMPARAÇÃO DOS VOLTAMOGRAMAS REFERENTES AO (E) CICLO 1 E (F) CICLO 5 DOS FILMES COM DIFERENTES VOLUMES DE TIOFENO. CONDIÇÕES: 0.1 M SOLUÇÃO TAMPÃO FOSFATO, pH 3,0, 1,0 A 1,6 V (vs Ag/AgCl), 30 mV s ⁻¹	76
FIGURA 33 – IMAGENS DE MEV COLETANDO ELÉTRONS SECUNDÁRIOS (ESQUERDA) E MODO DE <i>BACKSCATTERING</i> (DIREITA) DA AMOSTRA PT/Au-12,5-100 (A) APÓS 5 CICLOS DE VC E (B) SEM CICLAGEM; (C) ESPECTROS NA REGIÃO DO IV DA AMOSTRA PT/Au-12,5-100 APÓS 5 CICLOS DE VC E SEM CICLAGEM. CONDIÇÕES DA VC: 0,1 M SOLUÇÃO TAMPÃO DE FOSFATO, PH 3,0, DE 0,0 A 1,6 V (vs Ag/AgCl), 30 mV s ⁻¹	78
FIGURA 34 - (A) ESPECTRO DE ABSORÇÃO UV-VIS, (B) MEDIDAS DE PERFILOMETRIA E TRANSMITÂNCIA EM 525 nm; (C) IMAGEM DIGITAL DOS FILMES PT/Au/NTC-4,5-25, PT/Au/NTC-8,5-25, PT/Au/NTC-12,5-25, PT/Au/NTC-16,5-25 E PT/Au/NTC-20,0-25 DA ESQUERDA PARA A DIREITA.	79
FIGURA 35 - (A) ESPECTROS DE IV DAS AMOSTRAS DE PT/Au (VERMELHO) E PT/Au/NTC (PRETO) COM TEMPOS DE REAÇÃO DE (a) 4,5	

H ; (b) 8,5 H; (c) 12,5 H; (d) 16,5 H E (e) 20,0 H. (B) ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS (a-c) PT/Au/NTC-4,5-25; (d) PT/Au/NTC-8,5-25; (e) PT/Au/NTC-12,5-25; (f) PT/Au/NTC-16,5-25 E (g) PT/Au/NTC-20,0-25.....	81
FIGURA 36 - (A) IMAGEM DE MAPEAMENTO RAMAN COM FILTROS EM 1457 cm^{-1} (VERMELHO) E 2662 cm^{-1} (AZUL); (B) ESPECTROS RAMAN DE UM PONTO DA AMOSTRA VARIANDO-SE A INTENSIDADE DO LASER DE 0,48 A 2,4 mW, EM 633 nm.....	82
FIGURA 37 – IMAGENS DE MET DAS AMOSTRAS (A-C) PT/Au/NTC-4,5-25 E (D-F) PT/Au/NTC-12,5-25.	83
FIGURA 38 – DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DAS PARTÍCULAS DE OURO NOS FILMES DE (A) PT/Au/NTC-4,5-25 E (B) PT/Au/NTC-12,5-25.....	84
FIGURA 39 - IMAGENS DE MEV COLETADAS COM ELÉTRONS SECUNDÁRIOS (ESQUERDA) E MODO DE <i>BACKSCATTERING</i> (DIREITA) DAS AMOSTRAS (A) E (B) PT/Au/NTC-4,5-25; (C) PT/Au/NTC-8,5-25; (D) PT/Au/NTC-12,5-25; (E) PT/Au/NTC-16,5-25 E (F) PT/Au/NTC-20,0-25.....	84
FIGURA 40 – EDS EM DIFERENTES PONTOS DA AMOSTRA PT/Au/NTC-4,5-25.	86
FIGURA 41 – DIFRATOGRAMAS DOS FILMES DE PT/Au/NTC, SENDO (a) PT/Au/NTC-4,5-25; (b) PT/Au/NTC-8,5-25; (c) PT/Au/NTC-12,5-25; (d) PT/Au/NTC-16,5-25 E (e) PT/Au/NTC-20,0-25.	87
FIGURA 42 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DOS FILMES DE PT/Au/NTC COM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO.	88
FIGURA 43 – (A) VOLTAMETRIA CÍCLICA DO FILME PT/Au/NTC-20,0-25 E (B) COMPARAÇÃO DOS VOLTAMOGRAMAS REFERENTES AO CICLO 2 DOS FILMES COM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO. CONDIÇÕES: 0,1 MOL L^{-1} LiClO_4 EM CH_3CN , -1,5 A 1,0 V (vs Ag/Ag^+).....	89
FIGURA 44 – (A) VOLTAMETRIA CÍCLICA DO FILME PT/Au/NTC-20,0-25 E (B) COMPARAÇÃO DO CICLO 2 DOS FILMES COM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO. CONDIÇÕES: 0,1 MOL L^{-1} LiClO_4 EM CH_3CN , 0,0 A 1,0 V (vs Ag/Ag^+).....	90
FIGURA 45 – (A) VOLTAMETRIA CÍCLICA DOS FILMES PT/Au-4,5-100 e PT/Au/NTC-4,5-25 (200° CICLO) E (B) ESTABILIDADE ELETROQUÍMICA DOS FILMES PT/Au-4,5-100 E PT/Au/NTC-4,5-25 AO LONGO DE 200 CICLOS...	91

FIGURA 46 – (A) VOLTAMETRIA CÍCLICA DO FILME PT/Au/NTC-4,5-100; COMPARAÇÃO DOS VOLTAMOGRAMAS REFERENTES AO (B) CICLO 1 ..E (C) CICLO 5 DOS FILMES COM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO. CONDIÇÕES: 0,1 M TAMPÃO FOSFATO, pH 3,0, 0,0 A 1,6 V, vs Ag/AgCl, 30 mV s ⁻¹	92
FIGURA 47 – (A) ESPECTRO DE ABSORÇÃO UV-VIS E IMAGEM DIGITAL DOS FILMES PT/Au-4,5-100, PT/Au/NTC-4,5-0,25, PT/Au/NTC-4,5-2,5 E PT/Au/NTC-4,5-25 DA ESQUERDA PARA A DIREITA (EM DETALHE); IMAGENS DE MEV COLETADOS COM ELÉTRONS SECUNDÁRIOS (ESQUERDA) E MODO DE <i>BACKSCATTERING</i> (DIREITA) E IMAGENS DE MET DAS AMOSTRAS PT/Au/NTC-4,5-0,25 (B-C); PT/Au/NTC-4,5-2,5 (D-E).	93
FIGURA 48 – DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DAS PARTÍCULAS DE OURO NOS FILMES DE (A) PT/Au/NTC-4,5-0,25 E (B) PT/Au/NTC-4,5-2,5.....	94
FIGURA 49 – (A) CURVA <i>J_xV</i> NO CLARO DO DISPOSITIVO UTILIZANDO PT/Au-4,5-100, E A REGIÃO ONDE O EIXO X=0 E Y=0 (EM DETALHE); (B) MEDIDA DE IPCE (%) DO DISPOSITIVO UTILIZANDO PT/Au-4,5-100; (C) CURVA <i>J_xV</i> DO DISPOSITIVO UTILIZANDO PT/Au-12,5-100 e (D) CURVA <i>J_xV</i> DO DISPOSITIVO UTILIZANDO PT/Au-20,0-100. CONDIÇÕES: DISPOSITIVOS UTILIZANDO A ARQUITETURA VIDRO/FTO/PEDOT:PSS/PT/Au/C ₆₀ /AI SOB ILUMINAÇÃO AM 1,5G E 1000 W m ² (~ 1 SOL).	95
FIGURA 50 – MEDIDA DE CONDUTIVIDADE NO CLARO E ESCURO DOS FILMES DE PT/Au COM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO, APLICANDO-SE UM POTENCIAL DE -5 A 5 V.....	97
FIGURA 51 – (A) CURVA <i>J_xV</i> NO CLARO E NO ESCURO DO MELHOR CONTATO DO DISPOSITIVO UTILIZANDO PT/Au-4,5-100 APÓS ANNEALING DE 200 °C, NA REGIÃO ONDE O EIXO X=0 E Y=0; (B) MEDIDA DE IPCE (%) DOS DISPOSITIVOS UTILIZANDO PT/Au-4,5-100 ANTES E APÓS O ANNEALING. CONDIÇÕES: DISPOSITIVOS UTILIZANDO A ARQUITETURA VIDRO/FTO/PEDOT:PSS/PT/Au/C ₆₀ /AI SOB ILUMINAÇÃO AM 1,5G E 1000 W m ² (~ 1 SOL).	97

FIGURA 52 – ESPECTROS RAMAN REPRESENTATIVOS DOS FILMES PT/Au-4,5-100 ANTES DO ANNEALING E APÓS O ANNEALING, UTILIZANDO LASER VERDE (514 nm).....	98
FIGURA 53 – IMAGENS DE MEV DOS FILMES DE PT/Au-4,5-100: (A) ANTES DO ANNEALING E (B) APÓS O ANNEALING.....	99
FIGURA 54 – CURVA $J \times V$ NO CLARO DO DISPOSITIVO UTILIZANDO (A) PT/Au/NTC-4,5-25, (B) PT/Au/NTC-4,5-2,5 E (C) CURVA $J \times V$ NO CLARO E ESCURO DO DISPOSITIVO UTILIZANDO PT/Au/NTC-4,5-0,25. CONDIÇÕES: DISPOSITIVOS UTILIZANDO A ARQUITETURA VIDRO/FTO/PEDOT:PSS/PT/Au/NTC/C ₆₀ /Al SOB ILUMINAÇÃO AM 1,5G E 1000 W m ² (~ 1 SOL).....	101
FIGURA 55 – (A) CARGA vs NÚMERO DE CICLOS DOS ELETRODOS PT/Au E PT/Au/NTC; (B) COMPARAÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE MÁXIMA DE OXIDAÇÃO DA DOPAMINA vs POTENCIAL DOS ELETRODOS DE PT/Au, PT/Au/NTC, ITO E NTC; VOLTAMETRIA DOS ELETRODOS DE PT/Au-4,5-100 E PT/Au/NTC-4,5-25 NA PRESENÇA E NA AUSÊNCIA DE DOPAMINA APLICANDO (C) VOLTAMETRIA CÍCLICA E (D) PULSO DIFERENCIAL. CONDIÇÕES: SOLUÇÃO DA 0,1 MMOL L ⁻¹ , SOLUÇÃO TAMPÃO DE ACETATO (pH 4,0), 50 mV s ⁻¹ (vs Ag/AgCl).	104
FIGURA 56 - IMAGENS DE MEV COM ELÉTRONS SECUNDÁRIOS (À ESQUERDA) E MODO DE BACKSCATTERING (À DIREITA) DOS ELETRODOS PT/Au-4,5-100 (A) ANTES E (B) APÓS PRÉ-TRATAMENTO E PT/Au/NTC-4,5-25 (C) ANTES E (D) APÓS PRÉ-TRATAMENTO.	105
FIGURA 57 – (A) CURVA ANALÍTICA DE 1 A 100 μMOL L ⁻¹ DE DA DOS ELETRODOS PT/Au-4,5-100 E PT/Au/NTC-4,5-25; VOLTAMOGRAMAS DE DPV COM ADIÇÕES CONSECUTIVAS DE DA E AJUSTE LINEAR DAS CURVAS NA FAIXA DE 1-10 μMOL L ⁻¹ DE DA (EM DETALHE) DOS ELETRODOS (B) PT/Au-4,5-100 E (C) PT/Au/NTC-4,5-25. CONDIÇÕES: SOLUÇÃO ESTOQUE DE DA 1 MMOL L ⁻¹ , SOLUÇÃO TAMPÃO DE ACETATO (pH 4,0), 50 mV s ⁻¹ (vs Ag/AgCl).	107
FIGURA 58 – ESTUDO DE REPETITIBILIDADE DOS ELETRODOS PT/Au-4,5-100 E PT/Au/NTC-4,5-25, CONSIDERANDO 15 MEDIDAS CONSECUTIVAS NA PRESENÇA DE 7,5 μMOL L ⁻¹ . CONDIÇÕES: SOLUÇÃO TAMPÃO DE ACETATO (pH 4,0), 50 mV s ⁻¹ (vs Ag/AgCl).	108

APÊNDICE

FIGURA A1 – REPRESENTAÇÃO DO RESULTADO DAS DECONVOLUÇÕES LORENTZIANAS APLICADA EM UM ESPECTRO RAMAN DO FILME PT/Au-8,5-100 EM DIFERENTES REGIÕES. ESSA DECONVOLUÇÃO FOI ADOTADA PARA OS DEMAIS FILMES SINTETIZADOS NESSE TRABALHO	125
FIGURA A2 – ESPECTROS PONTUAIS DE EDS DOS FILMES PT/Au-12,5-100 E PT/Au-16,5-100	125
FIGURA A3 – DERIVADAS DAS CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DOS FILMES DE PT/Au COM (A) DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO E (B) DIFERENTES VOLUMES DE TIOFENO	126
FIGURA A4 – PERFIL DO DIFRATOGRAMA DO RESÍDUO APÓS AS ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS DOS FILMES DE PT/Au.....	126
FIGURA A5 - VC DOS FILMES DE PT/Au COM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO. CONDIÇÕES: 0,1 M LiClO ₄ EM CH ₃ CN, -1,5 A 1,0 V, vs Ag/Ag ⁺ , 30 mV s ⁻¹	127
FIGURA A6 - VC DOS FILMES DE PT/Au COM DIFERENTES QUANTIDADES DE TIOFENO. CONDIÇÕES: 0,1 M LiClO ₄ EM CH ₃ CN, -1,5 A 1,0 V, vs Ag/Ag ⁺ , 30 mV s ⁻¹	128
FIGURA A7 - VC DOS FILMES DE PT/Au COM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO. CONDIÇÕES: 0,1 M LiClO ₄ EM CH ₃ CN, 0,0 A 1,0 V, vs Ag/Ag ⁺ , 30 mV s ⁻¹	129
FIGURA A8 - VC DOS FILMES DE PT/Au COM DIFERENTES QUANTIDADES DE TIOFENO. CONDIÇÕES: 0,1 M LiClO ₄ EM CH ₃ CN, 0,0 A 1,0 V, vs Ag/Ag ⁺ , 30 mV s ⁻¹	130
FIGURA A9 - VC DOS FILMES DE PT/Au COM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO. CONDIÇÕES: 0,1 M TAMPÃO FOSFATO, pH 3,0, 0,0 A 1,0 V, vs Ag/AgCl, 30 mV s ⁻¹	130
FIGURA A10 - VC DOS FILMES DE PT/Au COM DIFERENTES QUANTIDADES DE TIOFENO. CONDIÇÕES: 0,1 M TAMPÃO FOSFATO, pH 3,0, 0,0 A 1,0 V, vs Ag/AgCl, 30 mV s ⁻¹	131
FIGURA A11 – ESPECTRO RAMAN DO NTC UTILIZADO NA SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS PT/Au/NTC.....	132

FIGURA A12 – (A) DERIVADAS DAS CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA DOS FILMES DE PT/Au/NTC COM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO E (B) CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA DO NTC PRODUZIDO NO GRUPO GQM, QUE FORAM UTILIZADOS NAS SÍNTESES DOS FILMES PT/Au/NTC.....	132
FIGURA A13 – VC DOS FILMES DE PT/Au/NTC COM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO. CONDIÇÕES: 0,1 M LiClO ₄ EM CH ₃ CN, -1,5 A 1,0 V, vs Ag/Ag ⁺ , 30 mV s ⁻¹	133
FIGURA A14 – VC DOS FILMES DE PT/Au/NTC COM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO. CONDIÇÕES: 0,1 M LiClO ₄ EM CH ₃ CN, 0,0 A 1,0 V, vs Ag/Ag ⁺ , 30 mV s ⁻¹	133
FIGURA A15 – (A) MEDIDA DE ESPECTROELETROQUÍMICA UV-VIS DO FILME PT/Au/NTC-20,0-25 E (B) ESPECTROS UV-VIS DOS FILMES PT/Au E PT/Au/NTC COM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO NO ESTADO DE OXIDAÇÃO MÁXIMA (APLICANDO-SE 1,2 V)	134
FIGURA A16 – VOLTAMETRIA CÍCLICA DO FILME PT/Au/NTC COM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO. CONDIÇÕES: 0,1 M TAMPÃO FOSFATO, pH 3,0, 0,0 A 1,6 V, vs Ag/AgCl, 30 mV s ⁻¹	134
FIGURA A17 – ESPETROS RAMAN DAS AMOSTRAS (a-b) PT/Au-4,5-100; (c) PT/Au/NTC-4,5-0,25; (d) PT/Au/NTC-4,5-2,5; (e-g) PT/Au/NTC-4,5-25.....	135
FIGURA A18 – DIFRATOGRAMAS DOS FILMES (a) PT/Au-4,5-100; (b) PT/Au/NTC-4,5-0,25; (c) PT/Au/NTC-4,5-2,5 E (d) PT/Au/NTC-4,5-25.	136
FIGURA A19 – VC DOS FILMES DE PT/Au/NTC COM DIFERENTES QUANTIDADES DE NTC, SENDO (A) CICLO 1 E 5, EM CONDIÇÕES: 0,1 M TAMPÃO FOSFATO, pH 3,0, 0,0 A 1,6 V, vs Ag/AgCl, 30 mV s ⁻¹ ; (B) CICLO 2, EM CONDIÇÕES: 0,1 M LiClO ₄ EM CH ₃ CN, -1,5 A 1,0 V, vs Ag/Ag ⁺ , 30 mV s ⁻¹ E (C) CICLO 2, EM CONDIÇÕES: 0,1 M LiClO ₄ EM CH ₃ CN, 0,0 A 1,0 V, vs Ag/Ag ⁺ , 30 mV s ⁻¹	137
FIGURA A20 – VC DOS FILMES DE PT/Au/NTC COM DIFERENTES QUANTIDADES DE NTC. CONDIÇÕES: 0,1 M LiClO ₄ EM CH ₃ CN, -1,5 A 1,0 V, vs Ag/Ag ⁺ , 30 mV s ⁻¹	137
FIGURA A21 – VC DOS FILMES DE PT/Au/NTC COM DIFERENTES QUANTIDADES DE NTC. CONDIÇÕES: 0,1 M LiClO ₄ EM CH ₃ CN, 0,0 A 1,0 V, vs Ag/Ag ⁺ , 30 mV s ⁻¹	138

FIGURA A22 – VC DO FILME PT/Au/NTC COM DIFERENTES QUANTIDADES DE NTC. CONDIÇÕES: 0,1 M TAMPÃO FOSFATO, pH 3,0, 0,0 A 1,6 V, vs Ag/AgCl, 30 mV s ⁻¹	138
FIGURA A23 – (A) VC DOS FILMES COM DIFERENTES QUANTIDADES DE NTC (200° CICLO)	139
FIGURA A24 – CURVAS CARACTERÍSTICAS DE CORRENTE-TENSÃO DE UM (A) RESISTOR E (B) DIODO.....	140
FIGURA A25 – CURVAS JXV DE UMA CÉLULA SOLAR NO ESCURO (TRACEJADO) E SOB ILUMINAÇÃO (CONTÍNUO) E A REPRESENTAÇÃO DE CADA SITUAÇÃO DA CURVA EM TERMOS DE NÍVEIS ENERGIA DOS ELETRODOS EM UM DISPOSITIVO, SENDO A SITUAÇÃO (A) SEM TENSÃO APLICADA; (B) EM $V < 0$; (C) EM $0 > V \approx V_{oc}$ E (D) $V > V_{oc}$	141

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - CONJUNTO DE AMOSTRAS DE FILMES FINOS DE NANOCOMPÓSITOS DE PT/Au SINTETIZADOS POR MEIO DA ROTA INTERFACIAL L-L.....	40
TABELA 2 - CONJUNTO DE AMOSTRAS DE FILMES FINOS DE NANOCOMPÓSITOS DE PT/Au/NTC SINTETIZADOS POR MEIO DA ROTA INTERFACIAL L-L.....	42
TABELA 3 – POSIÇÃO DAS BANDAS DO PT E SUAS ATRIBUIÇÕES NOS ESPECTROS RAMAN E DE IV SEGUNDO A LITERATURA E O OBTIDO DO COMPÓSITO PT/Au SINTETIZADO.....	54
TABELA 4 - RAZÃO DAS INTENSIDADES DAS BANDAS DOS ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS FILMES DE PT/Au VARIANDO-SE O TEMPO DE REAÇÃO E O VOLUME DE TIOFENO.....	56
TABELA 5 - PARÂMETROS FOTOVOLTAICOS DOS MELHORES CONTATOS DOS DISPOSITIVOS CONSTRUÍDOS COM OS FILMES PT/Au-4,5-100 E PT/Au/NTC-4,5-0,25.....	102
TABELA 6 – PARÂMETROS DE VALIDAÇÃO OBTIDOS DAS CURVAS ANALÍTICAS E DOS ESTUDOS DE REPETITIBILIDADE E REPRODUTIBILIDADE DOS ELETRODOS PT/Au-4,5-100 E PT/Au/NTC-4,5-25.....	107

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

c – Velocidade da luz

C_{60} – Fulereno 60

CVD – método de deposição química de vapor

DA – Dopamina

DAQ – Dopamina quinona

DINE-UFPR – Grupo de Dispositivos Nanoestruturados – Universidade Federal do Paraná

DP – Desvio padrão

DRX – Difração de raios X

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva

FF – fator de preenchimento

FTO – Óxido de estanho dopado com flúor

GQM-UFPR – Grupo de Química de Materiais – Universidade Federal do Paraná

HOMO – *Highest occupied molecular orbital* ou orbital molecular ocupado de maior energia

I_0 – intensidade de luz incidente

IPCE – Incident Photon Conversion Electron

ITO – Óxido de índio dopado com estanho

IV – Infravermelho

J – Densidade de corrente

JCPDS - *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

J_{sc} – densidade de corrente de curto circuito

$JV_{máx}$ – Produto da densidade de corrente e tensão aplicada no ponto máximo da fotocorrente

LD – Limite de detecção

LED – *Light Emitting Diode* ou Diodos emissores de luz

LQ – Limite de quantificação

LUMO – *Lowest unoccupied molecular orbital* ou orbital molecular desocupado de menor energia

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

NPs – Nanopartículas

NTC – nanotubos de carbono

OPV – *Organic photovoltaic cell* ou células solares orgânicas

P – Potência elétrica máxima

P.P.S. – Plasmon-Poláriton de Superfície

P3HT – Poli-3-hexiltiofeno

PEDOT:PSS – poli(3,4-etilenodioxítiofeno):poli(estireno sulfonato)

PEI – Polietilenoiminas

P_{in} – Potência de luz incidente

PT – Politiofeno

PT/Au – Compósito politiofeno/ouro

PT/Au/NTC – Compósito politiofeno/ouro/nanotubos de carbono

PVP – Polivinilpirrolidona

R.P.S. – Ressonância de Plasmon de Superfície

TGA – Termogravimetria

UV-Vis – Ultravioleta-Visível

V – Voltagem ou tensão

VC – Voltametria cíclica

V_{oc} – tensão de circuito aberto

VPD – Voltametria de pulso diferencial

η – Eficiência fotovoltaica

λ – Comprimento de onda

σ – Condutividade

\hbar – Constante de Planck

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
1.1	POLÍMEROS CONDUTORES	25
1.2	NANOCOMPÓSITOS	31
1.3	SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS	35
2	OBJETIVOS	38
2.1	OBJETIVO GERAL	38
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	38
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	39
3.1	MATERIAIS	39
3.2	LAVAGEM DE SUBSTRATOS	39
3.3	SÍNTESE DOS FILMES DE PT/Au.....	39
3.4	FILMES DE PT/Au/NTC.....	41
3.4.1	OBTENÇÃO E TRATAMENTO PÓS-SÍNTESE DO NTC.....	41
3.4.2	SÍNTESE DOS FILMES DE PT/Au/NTC.....	42
3.4.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	43
3.5	DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS	46
3.6	SENSORES ELETROQUÍMICOS	48
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1	FILMES DE PT/Au.....	50
4.1.1	ESTUDOS ELETROQUÍMICOS	70
4.2	FILMES DE PT/Au/NTC.....	79
4.3	APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES FOTOVOLTAICAS	94
4.4	APLICAÇÃO EM SENSORES ELETROQUÍMICOS.....	102
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	110
6	PERSPECTIVAS FUTURAS	112

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113
APÊNDICE I.....	125
APÊNDICE II – CÉLULAS FOTOVOLTAICAS – DEFINIÇÕES E CARACTERIZAÇÃO	140
ANEXO I – PRODUÇÕES NO PERÍODO 2014-2018.....	144

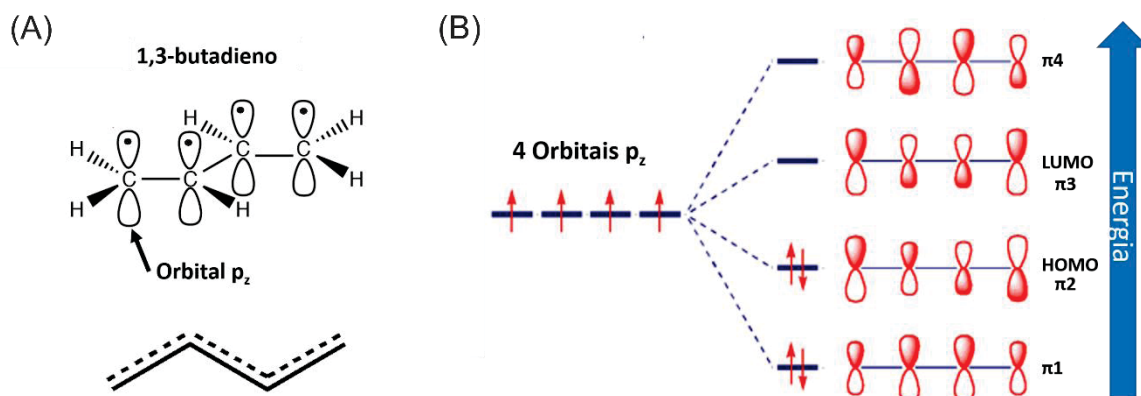
1 INTRODUÇÃO

1.1 POLÍMEROS CONDUTORES

Por muito tempo os polímeros foram considerados como materiais isolantes, até que em 1977, Shirakawa et al. descobriram que o polímero sintético poliacetileno poderia se tornar condutor por meio de uma dopagem com iodo.^[1] O sucesso do aumento da condutividade com a dopagem do poliacetileno incentivou outras sínteses de polímeros conjugados condutores como o polifenilacetileno, polifenilenos, politiofenos (PTs) e polipirrol.^[2]

A condutividade dos semicondutores orgânicos está baseada na hibridização sp^2 dos átomos de carbono dessas estruturas, em que o elétron no orbital p_z de cada carbono sp^2 se sobrepõe a orbitais p_z vizinhos formando ligações π , resultando em uma cadeia de carbonos com ligações duplas e simples alternadas (conjugação).^[3] Essas ligações π apresentam um caráter deslocalizado, permitindo movimento dos elétrons, conferindo à molécula orgânica propriedades de condução elétrica.^[4, 5] Precisamente, segundo a teoria do orbital molecular (TOM), a deslocalização de elétrons pode ser explicada por meio de uma combinação linear dos orbitais atômicos p_z de cada átomo de carbono que resulta em um mesmo número de orbitais moleculares (OM), como representado na FIGURA 1, na qual a molécula de 1,3-butadieno é usada como exemplo.

FIGURA 1 - (A) REPRESENTAÇÃO DOS ORBITAIS P_z (ACIMA) E REPRESENTAÇÃO LINEAR DE UMA ESTRUTURA DE RESSONÂNCIA (ABAIXO) DA MOLÉCULA 1,3-BUTADIENO. (B) DIAGRAMA DE ORBITAIS MOLECULARES RESULTANTES DA COMBINAÇÃO LINEAR DOS ORBITAIS ATÔMICOS P_z DO 1,3-BUTADIENO.



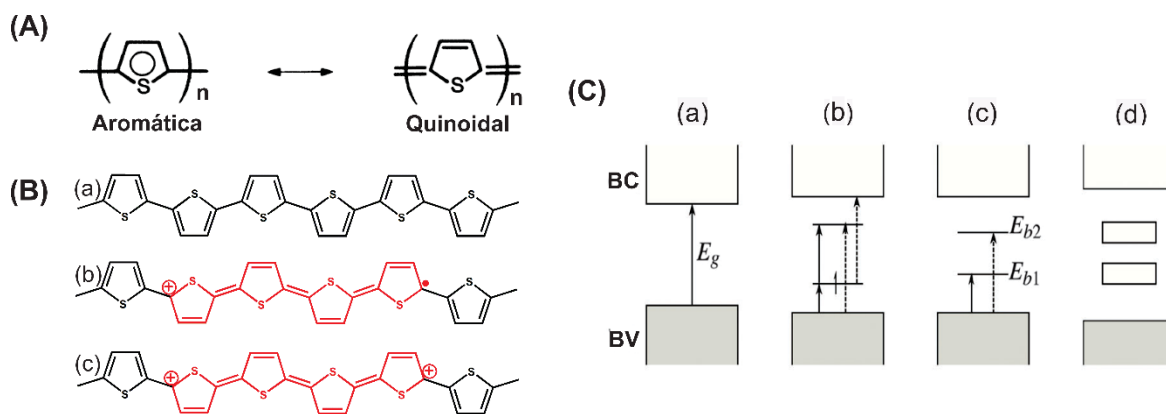
FONTE: Adaptado de [6] e [7].

Assim, considerando os orbitais da combinação linear de OM π_1 e π_2 (orbitais ligantes), eles podem se combinar sugerindo uma estrutura de ressonância (FIGURA 1A

(embaixo)), na qual os elétrons estão totalmente deslocalizados e podem percorrer por toda a molécula. Agora, observando os OM de fronteira (π_2 e π_3), uma transição eletrônica pode ocorrer do HOMO para o LUMO, relacionada à alternância das posições das ligações simples e dupla, imaginando-se assim o movimento de um elétron vindo da extremidade da molécula em direção ao centro.^[8]

Para os polímeros aromáticos, a alternância dessas ligações dá origem à duas estruturas equivalentes para o estado fundamental não degenerado: o primeiro é a forma aromática, a mais estável energeticamente, na qual cada unidade de tiofeno ou benzeno mantém sua aromaticidade priorizada, não favorecendo a deslocalização dos elétrons pela cadeia. Se ocorre uma perturbação dos elétrons π ao longo da cadeia conjugada que provoque a conversão das ligações duplas em ligações simples, isso leva ao segundo tipo de estrutura, conhecida como quinoide ou quinoideal.^[9-11] As estruturas de ressonância para o PT estão mostradas na FIGURA 2A.

FIGURA 2 – (A) REPRESENTAÇÃO DAS ESTRUTURAS DE RESSONÂNCIA DO PT: AROMÁTICA E QUINOIDAL. (B) ILUSTRAÇÃO DAS ESTRUTURAS QUÍMICAS DO PT (a) NEUTRO, (b) *PÔLARON* E (c) *BIPÔLARON*. (C) REPRESENTAÇÃO DA EVOLUÇÃO DA ESTRUTURA DE BANDAS EM POLÍMEROS HETEROCÍCLICOS, CONFORME O GRAU DE DOPAGEM: (a) NÃO DOPADO, (b) BAIXO GRAU DE DOPAGEM (*PÔLARON*), (c) GRAU INTERMEDIÁRIO DE DOPAGEM (*BIPÔLARON*) COM ESTADOS BIPOLARÔNICOS LOCALIZADOS (E_{b1} E E_{b2}) E (d) ALTO GRAU DE DOPAGEM, COM A FORMAÇÃO DE BANDAS *BIPOLARÔNICAS*.



FONTE: Adaptado de [11], [10] e [12].

Comparando com a forma aromática, a forma quinoide é energeticamente menos estável, porque para adotar a forma quinoide é necessária a destruição da aromaticidade e perda de energia de estabilização. Assim, quanto maior a predominância da forma aromática no estado fundamental, mais estável é o material e maior é o *band gap*. Em contrapartida, quanto mais a forma quinoide prevalece, as ligações simples entre carbonos adjacentes ficam com maior caráter de dupla ligação, diminuindo o comprimento de ligações alternadas na cadeia e as distâncias HOMO-LUMO, ou seja, diminuindo o valor

do *band gap*. O tiofeno, por possuir uma aromaticidade menor do que o benzeno, faz com que o PT apresente maior facilidade em tomar a forma quinóide, possuindo então um menor *band gap*.^[9] Entretanto, não somente a aromaticidade, mas outros fatores como alternância do comprimento de ligação, planaridade e substituintes na cadeia polimérica também exercem uma influência sobre o *band gap*.

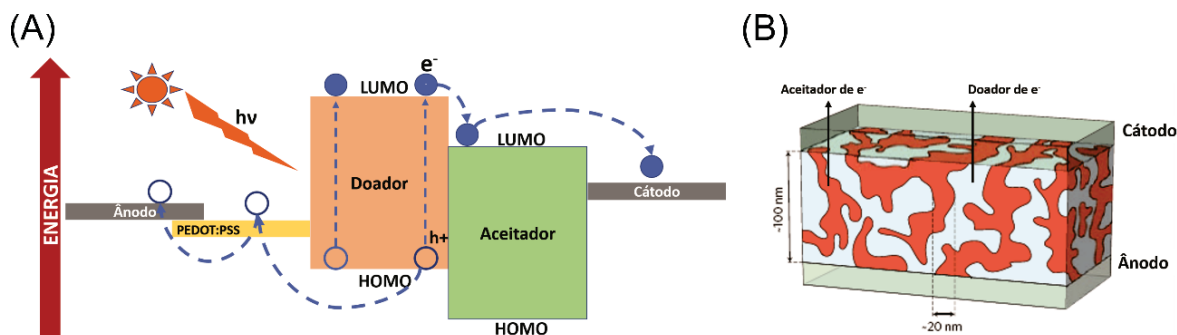
O politiofeno é um dos importantes representantes de polímeros semicondutores doadores de elétrons, sendo utilizado como material condutor em diversas aplicações.^[13] Apresenta estabilidade química e térmica, propriedades ótica/elétrica interessantes como absorção na luz visível e conjugação eletrônica, características que permitem uma gama de aplicações desse polímero na área tecnológica como diodos emissores de luz, transistores, janelas eletrocromáticas, sensores e especialmente dispositivos fotovoltaicos, uma vez que o PT não-substituído apresenta um *band gap* igual a 2,1 eV e possui estabilidade sob fotoirradiação.^[5, 9, 14] O mecanismo de transporte de elétrons no PT e de alguns outros polímeros tem sido estudado e acredita-se que a condutividade desses materiais envolve radicais catiônicos móveis (*pôlarons*) e dicátions móveis (*bipôlarons*) (FIGURA 2B (b) e 2B (c), respectivamente). Nesse mecanismo, quando um elétron é retirado da cadeia polimérica através de um processo de oxidação, leva à formação de um íon radical chamado *pôlaron*, cuja carga localizada está associada a uma distorção geométrica da cadeia (estrutura quinoidal) e a formação de estados eletrônicos intermediários na região do *band gap*. Essa forma distorcida da cadeia é a estrutura quinóide, já citada anteriormente, cuja estrutura não aromática favorece a localização da carga na cadeia polimérica. A remoção de um segundo elétron pode originar novos *pôlarons* (se ocorrer em uma região diferente da cadeia polimérica) ou um *bipôlaron*, definido como um dicátion associado a uma forte distorção da rede. Assim, estes estados de energia criados na região do *band gap* possibilitam as transições eletrônicas, resultando nas propriedades óticas e condutoras destes polímeros. Na FIGURA 2C é representado a evolução da estrutura de bandas com a dopagem gradativa (da esquerda para a direita) em um polímero condutor do tipo heterocíclico, na qual conforme são removidos elétrons da cadeia polimérica são originados os *pôlarons* (FIGURA 2C (b)) e *bipôlarons* (FIGURA 2C (c) FIGURA 2C (d)) com estados intermediários na região do gap que vão diminuindo a diferença de energia entre HOMO-LUMO e facilitando as transições eletrônicas. Em situações de alto grau de dopagem (FIGURA 2C (d)), os número de estados *bipolarônicos* aumentam, dando origem a bandas.^[12, 15, 16]

Uma das aplicações importantes do politiofeno e seus derivados é como camada ativa em células orgânicas fotovoltaicas (OPVs). As células solares orgânicas são englobadas na terceira geração de materiais explorados para conversão da luz em energia elétrica, na busca por fontes de energia renováveis.^[17, 18] Uma das razões para que se

desenvolvam os OPVs é a sua capacidade de modulação e integração com uma enorme variedade de materiais, uma vez que são materiais moleculares orgânicos e podem ser produzidos variando-se os métodos de deposição ou processamento.^[19-21] Além disso, esses materiais apresentam menor custo em relação à produção das células inorgânicas, maior flexibilidade, leveza e além de tudo, possuem um apelo sustentável, uma vez que são produzidos com materiais com alta disponibilidade na natureza, como o carbono.^[19]

A célula solar orgânica é geralmente formada por quatro camadas e um substrato, que normalmente é vidro ou um tipo de polímero transparente e flexível, como o PET. Sobre o substrato, é depositado o ânodo, sendo o óxido de índio e estanho (ITO) mais utilizado, uma vez que é um eletrodo transparente. O alumínio é geralmente usado como cátodo, mas outros metais como o ouro também podem ser utilizados.^[22, 23] Entre essas duas camadas de eletrodos, está a camada ativa, a base de operação da célula, responsável pela produção de cargas fotogeradas. A camada ativa é constituída por uma heterojunção formada por duas camadas de compostos semicondutores com níveis energéticos do HOMO-LUMO distintos, de forma que uma camada atue como doadora de elétrons (normalmente um polímero condutor) e outra camada como aceitadora de elétrons (normalmente derivados de fulereno).^[3, 9, 22, 24] O mecanismo de fotoconversão de uma OPV está representada na FIGURA 3A, onde existem dois compostos moleculares semicondutores com diferentes *band gaps*, na qual a disposição HOMO-LUMO entre o material doador e o aceitador deve ser devidamente ajustada para que ocorra eficazmente a produção de energia elétrica.^[3, 9, 25] Então, o processo de fotoconversão ocorre da seguinte forma: quando a luz solar, com uma energia maior que o gap do semicondutor, incide sobre a célula fotovoltaica e é absorvida pela camada ativa, ela fornece energia suficiente para alguns elétrons irem para o estado excitado e gerarem pares elétron-buraco ligados, chamados éxcitons. Os éxcitons se difundem para a interface doador/aceitador (onde existe um campo elétrico diferente de zero) e se dissociam através de um processo de transferência de elétrons, no qual o elétron vai para o material aceitador de elétrons e o buraco fica no material doador de elétrons, gerando portadores de carga livres. Esses portadores de carga livres migram para os respectivos eletrodos gerando uma diferença de potencial que gera uma corrente elétrica, podendo ser coletada por um circuito externo através das redes metálicas (eletrodos) que recobrem a célula.^[9, 25-28]

FIGURA 3 - (A) MECANISMO REPRESENTATIVO DE FOTOCONVERSÃO EM UMA CÉLULA SOLAR ORGÂNICA SOB ILUMINAÇÃO E (B) MODELO CONCEITUAL DE UMA MORFOLOGIA DE HETEROJUNÇÃO DE VOLUME.



FONTE: Adaptado de [28] e [25].

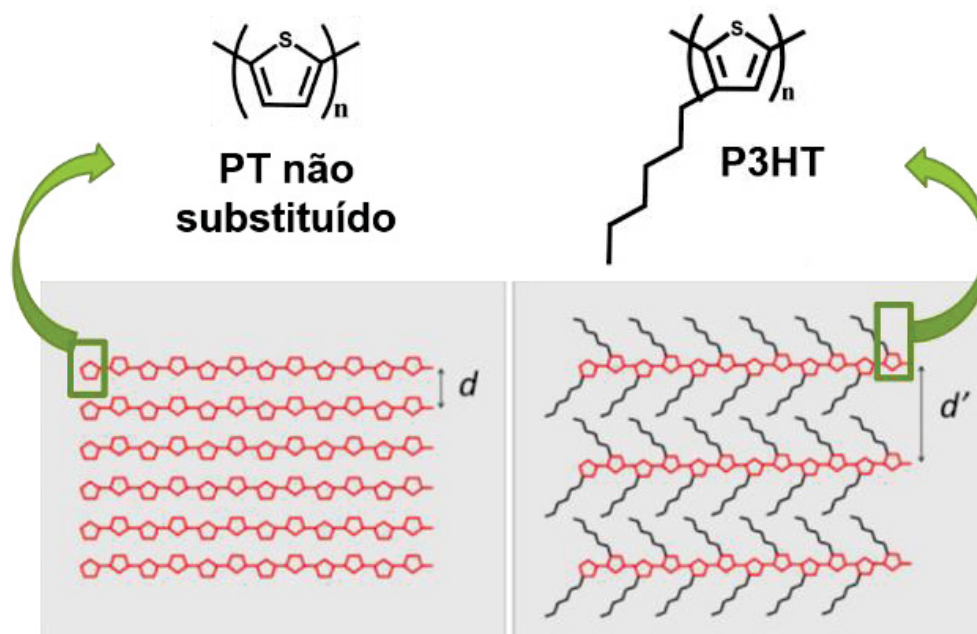
A estrutura de heterojunção pode ser do tipo bicamada ou de volume. O tipo bicamada apresenta algumas desvantagens por conta da absorção de portadores de carga livres estarem limitadas à interface orgânico-eletrodo.^[9] Sabe-se que o éxciton apresenta um tempo de vida muito curto que limita o espaço de difusão do éxciton para distâncias de aproximadamente 10 nm.^[3, 29] Assim, se os éxcitons forem fotogerados longe da interface da heterojunção, há uma grande probabilidade de se recombinarem, diminuindo a produção de cargas livres e consequentemente a capacidade de produção de energia.^[9, 25, 29] De modo a superar essas limitações, o conceito de heterojunção de volume foi desenvolvido, com a disposição dos semicondutores desta vez em uma única camada. Nesta configuração, a fabricação do dispositivo se torna bastante simplificada, permitindo o emprego de processamentos em solução, sem a preocupação com problemas de rugosidade na interface como ocorre na fabricação da heterojunção tipo bicamada.^[9] Ainda, a camada ativa no tipo volume apresenta os elementos semicondutores bem dispersos entre si formando uma rede interpenetrada dos dois compostos (FIGURA 3B), de modo que todos os sítios absorvedores de luz estejam a poucos nanômetros da interface doador-aceitador, aumentando a difusão dos éxcitons e quantidade de portadores de carga livres coletados.^[2, 25] Existem ainda alguns aspectos a serem aprimorados nos sistemas fotovoltaicos orgânicos, principalmente referentes à conversão de energia, uma vez que as células solares orgânicas apresentam geralmente uma eficiência baixa (menor que 20%) comparada ao desempenho de células de silício cristalino.^[20, 25, 30] Assim, vários estudos têm focado na alteração dos componentes da camada ativa com diferentes polímeros condutores, a fim de preparar materiais com maior faixa de absorção, alta mobilidade de cargas, melhor separação de cargas e alta estabilidade.^[9, 23, 28]

Desse modo, os politiofenos e seus derivados têm sido largamente utilizados em células solares orgânicas, com destaque para o poli-3-hexiltiofeno (P3HT). O P3HT pertence à classe dos polialquiltiofenos, e é geralmente utilizado como um dos

componentes da camada ativa, atuando como doador de elétrons ou aceitador de buracos. O que chama atenção para esse polímero é a sua alta regioregularidade e capacidade de transporte de buracos.^[9, 25, 31] Segundo Sirringhaus et al. uma melhor organização do P3HT causou um aumento na mobilidade chegando a $0,1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^[32] Além disso, ao contrário dos PT não substituídos que apresentam problemas de processamento devido à sua insolubilidade na maioria dos solventes, a cadeia alquílica do P3HT o torna solúvel em solventes orgânicos, facilitando a fabricação dos dispositivos.^[31, 33] Juntamente com o P3HT, uma camada de éster metil fenil- C_{61} -ácido butírico (PCBM) é geralmente adicionada à célula, para ser a camada aceitadora de elétrons, sendo uma combinação bastante investigada nos OPVs.^[30, 34-36] Entretanto, as células solares construídas com os P3HT geralmente apresentam alta instabilidade à atmosfera ambiente e devido à sua alta regioregularidade pode induzir facilmente a cristalização ou a segregação de fases na blenda, afetando o desempenho da célula e sua estabilidade térmica.^[37] Outros estudos também têm apontado os efeitos das cadeias laterais dos polialquiltiofenos, como os efeitos de solvatocromismo e termocromismo devido à interações das cadeias laterais alquílicas que alteram o ordenamento do polímero e consequentemente as suas absorções óticas ^[38]; efeito na mobilidade dos portadores de carga, na qual observou-se uma diminuição da mobilidade em polialquiltiofenos com cadeias laterais maiores que seis carbonos (poli-3-octiltiofeno e poli-3-dodeciltiofeno) ^[39]; maior desordenamento das cadeias laterais em moléculas com substituintes laterais alquílicos mais longos ^[40] e menor empacotamento intermolecular dos politiofenos substituídos, que diminui a interação entre os orbitais moleculares das cadeias paralelas do politiofeno devido à presença de cadeias laterais, como ilustrado na FIGURA 4, onde a distância entre as cadeias tiofênicas (d') no P3HT é maior do que a distância entre cadeias tiofênicas (d) no PT não substituído.^[41]

Frente às contraposições dos substituintes alquílicos na cadeia tiofênica descritas acima, o uso do PT não substituído se torna bastante interessante, uma vez que, por serem cadeias lineares sem grupos alquílicos, sua organização poderia ser maior, aumentando o empacotamento das cadeias e consequentemente aumentando a interação dos orbitais π e a mobilidade das cargas livres intra e intercadeias no polímero *bulk*. Ainda, sua resistência à exposição atmosférica também seria maior, contribuindo para a estabilidade química da célula solar.^[41] Entretanto, sabe-se que o PT é praticamente insolúvel e é um dos polímeros mais difíceis de serem processados, principalmente para a construção de OPVs. Desse modo, a pesquisa tem se voltado para o desenvolvimento de técnicas para a obtenção de um politiofeno não substituído solúvel/dispersável ou que possa ser obtido diretamente na forma de filmes finos.

FIGURA 4 – REPRESENTAÇÃO DE EMPACOTAMENTO MOLECULAR DO PT NÃO SUBSTITUÍDO (À ESQUERDA) E DO P3HT (À DIREITA), NA QUAL A DISTÂNCIA ENTRE AS CADEIAS SÃO INDICADAS POR “ d ”, SENDO $d' > d$.



FONTE: Adaptado de [41].

1.2 NANOCOMPÓSITOS

Os materiais multicomponentes, nanocompósitos ou híbridos têm sido uma forte estratégia para melhorar as propriedades de um componente ou para atuar como materiais multifuncionais, pois além de possuírem as características de cada material que os constitui, novas propriedades podem aparecer devido à interação que ocorre em nível molecular durante a formação da interface entre os componentes, permitindo sua aplicação nas mais diversas áreas.^[42-46]

Os nanotubos de carbono (NTCs) são materiais muito utilizados em compósitos poliméricos em função de apresentarem uma série de propriedades interessantes como alta resistência mecânica, alta área superficial, flexibilidade, alta condutividade elétrica e térmica, propriedades óticas não-convencionais e baixa densidade, cujas características compensam algumas deficiências dos polímeros, sendo bastante utilizados, por exemplo, para aumentar a performance das células solares.^[23, 47-49] Dentre os polímeros empregados para formar compósitos com NTCs, os polímeros condutores são os preferidos nessa composição devido aos seus grupos conjugados, que podem estabelecer uma interação mais forte com os NTCs, através de ligações covalentes e/ou não-covalentes (interações das ligações do tipo π das estruturas aromáticas dos polímeros e das estruturas gráficas

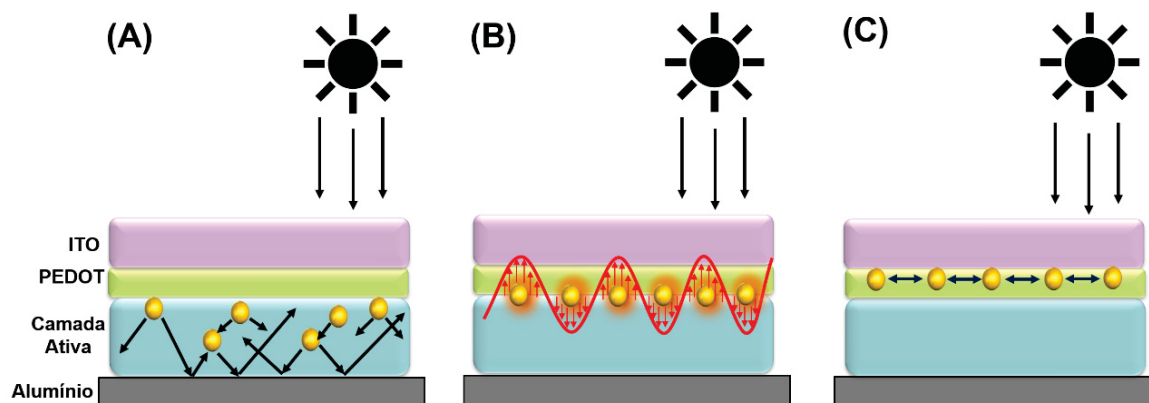
dos NTCs), e assim um sinergismo mais eficiente entre eles.^[50] Sabe-se que a introdução de quantidades variáveis de NTCs em polímeros causam um aumento expressivo da sua resistência mecânica e química, condutividade além da melhoria das propriedades térmicas.^[47, 51, 52] A combinação desses dois materiais também faz com que esses compósitos apresentem uma melhoria na eficiência de conversão energética, atribuída à diminuição do processo de recombinação dos pares elétron-buraco e aumento da transferência de carga na célula.^[53, 54]

A inserção de nanopartículas (NPs) metálicas em matrizes poliméricas condutoras também tem sido vastamente explorada em compósitos, cujos metais incorporados podem influenciar diretamente nas propriedades físicas e eletrônicas do polímero, podendo ser úteis em diversas áreas.^[55-59] No caso dos dispositivos fotovoltaicos, a introdução de NPs de metais nobres é uma estratégia para melhorar a eficiência dos OPVs devido aos efeitos de interação da luz com a superfície das NPs metálicas.^[60] Existem três tipos de efeitos que as NPs exercem nos OPVs, dependendo da disposição delas na célula, que são representadas na FIGURA 5 e descritas a seguir:

a) NPs metálicas dispersas na camada ativa (FIGURA 5A): nessa situação, as NPs (normalmente com diâmetros > 50 nm) irão exercer o efeito de espalhamento angular da luz dentro da célula. Quando a luz incide no dispositivo, parte dela é refletida de volta à superfície, onde as NPs metálicas estão presentes. Ao encontrar as NPs, a luz é novamente espalhada e refletida. Esse comportamento resulta em múltiplos passes da luz através da célula, dando o efeito de aprisionamento da luz por um longo período dentro do dispositivo, ou seja, aumenta-se o tempo de interação da luz com a camada ativa. Isso contribui enormemente para a fotogeração de portadores de carga livres e, portanto, na eficiência de conversão das células solares orgânicas;^[61-63]

b) NPs metálicas na interface camada ativa/coletor de buracos (FIGURA 5B): nessa disposição, normalmente as NPs têm a função de aumentar a absorção da luz através do efeito de ressonância de plasmon de superfície (RPS).^[64, 65] Quando uma luz com um determinado comprimento de onda incide na célula, ela pode interagir com a superfície das NPs metálicas de tamanho reduzido (< 20 nm) de tal forma a provocar uma oscilação coletiva dos elétrons de superfície, originando assim o efeito de RPS, que resulta em um campo eletromagnético até cem vezes maior ao redor das NPs. Esse forte campo eletromagnético aumenta a absorção da luz, que conseqüentemente aumenta o número de elétrons excitados na célula. Além disso, esse efeito plasmônico pode modificar o acoplamento entre o plasmon e o éxciton, gerando os chamados *hot éxcitons*, que uma vez gerados podem facilmente gerar cargas livres, reduzindo então o processo de recombinação através de processos radioativos e não-radioativos, com conseqüente aumento da eficiência fotovoltaica.^[61, 66]

FIGURA 5 – INSERÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS METÁLICAS EM DIFERENTES GEOMETRIAS NA OPV, OCASIONANDO EFEITOS DE (A) ESPALHAMENTO DA LUZ; (B) R.P.S E (C) P.P.S.



FONTE: Adaptado de [67].

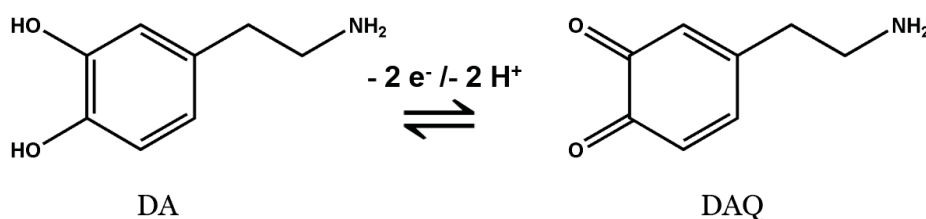
(c) NPs metálicas na interface metal/dielétrico (FIGURA 5C): a presença das NPs também pode aumentar a eficiência das células fotovoltaicas através do efeito de plasmon-polárion de superfície (P.P.S).^[68] Esse efeito ocorre quando a luz incidente excita os modos de espalhamento ressonantes ou modos fotônicos, os P.P.S. em cada NP individual.^[67] Esses modos fotônicos são um tipo de quase-partícula resultantes do acoplamento entre o plasmon de superfície e o fóton (luz), em condições específicas. De modo simplificado, essas quasi-partículas são como uma onda eletromagnética de superfície, cuja propagação ocorre no plano do semicondutor, resultando no confinamento e orientação da luz nessa interface, impedindo que ela se propague aleatoriamente e seja desperdiçada.^[60, 69] Uma das aplicações mais comuns desse efeito de confinamento é, por exemplo, na fabricação de diodos emissores de luz (LEDs) com alta eficiência e na melhora da resolução de microscópios.^[69]

Dentre as várias NPs metálicas utilizadas em compósitos, as NPs de ouro demandam interesse não só pela possibilidade de aplicação em dispositivos fotovoltaicos como descrito anteriormente, mas também porque exibem propriedades catalíticas interessantes, biocompatibilidade, grande área superficial, alta condutividade e uma alta capacidade de funcionalização, que são excelentes para atuarem como sensores químicos e biológicos, na biomedicina e em catálise, sendo a multifuncionalidade dessas NPs seu principal apelo.^[64, 70]

Em vista da potencialidade da combinação de materiais para a construção de compósitos multifuncionais, a mistura entre politiofeno, NPs de ouro e NTCs torna-se estratégica não somente para ser explorada em células solares orgânicas, mas também em outras áreas, como por exemplo, sensores eletroquímicos. É bem conhecido que os

NTCs apresentam alterações na sua resistência elétrica quando na presença de um analito, sendo então muito utilizados como sensores do tipo transistores e na modificação de eletrodos para aumentar o tempo de resposta, sensibilidade e seletividade.^[71, 72] Se combinados com NPs de ouro, essas propriedades podem ser ainda melhoradas, uma vez que as NPs são altamente sensíveis à alterações na sua superfície, podendo contribuir na cinética eletrônica, no aumento da taxa de transporte de massa e aumento da área superficial ativa.^[73] Alguns trabalhos têm relatado uma melhora no sensoriamento de moléculas biológicas como dopamina, uréia e ácido ascórbico, devido a um efeito sinérgico entre as NPs de ouro e os NTCs que aumentaram a corrente de sensoriamento, área superficial ativa e transferência de carga, resultando em melhores limites de detecção.^[74, 75] A dopamina (DA) é um neurotransmissor localizado no cérebro, que está diretamente relacionado ao controle de funções importantes como o sistema nervoso central, sistema cardiovascular e hormonal.^[73] Quando em concentrações anormais no corpo, a dopamina pode ser um indicador de algumas doenças neurodegenerativas como o Parkinson e o Alzheimer e por isso, a detecção da dopamina tem sido bastante estudada para se obter um diagnóstico precoce dessas doenças e possibilitar um tratamento adequado.^[74] Técnicas eletroquímicas têm sido muito utilizadas para o sensoriamento da dopamina, uma vez que a DA é eletroativa podendo ser oxidada em potenciais não muito altos, gerando uma estrutura chamada dopamina quinona (DAQ). O processo de oxidação da DA para DAQ é representado na FIGURA 6.^[74, 75]

FIGURA 6 – ESQUEMA DE REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DA DOPAMINA (DA) GERANDO A DOPAMINA QUINONA (DAQ).



FONTE: Adaptado de [75].

O uso de polímeros normalmente é empregado para facilitar a incorporação e a dispersão dos componentes no eletrodo, funcionando como matriz suporte ou plataformas sensoriais, e também para aumentar biocompatibilidade, estabilidade, processamento e área superficial dos eletrodos.^[76] Se forem utilizados polímeros condutores, esses ainda podem contribuir com suas propriedades condutoras, facilitando as transferências eletrônicas.^[77, 78]

1.3 SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

No que concerne à produção dos nanocompósitos multicomponentes, a característica mais importante para ser controlada, é relacionada à interação entre os diferentes componentes. Como já comentado anteriormente, a natureza química das interações eletrônicas entre os NTCs e/ou NPs metálicas e o polímero é a responsável pelas propriedades sinérgicas dos nanocompósitos, e para que isto ocorra efetivamente, é necessário o estabelecimento de um íntimo contato entre os materiais.^[79]

Tendo foco no politiofeno não substituído como matriz polimérica no compósito, existem rotas de síntese química e eletroquímica para obtenção desse polímero.^[33] A síntese química comumente utilizada é a polimerização oxidativa, que usa FeCl_3 como agente oxidante/catalisador, produzindo o PT na forma de pó.^[80-83] A polimerização eletroquímica é empregada para a formação de PT,^[84-86] mas esse método é restrito à produção de filmes muito finos, não permitindo a deposição de muitas camadas do polímero e inviabiliza a produção em larga escala.^[87, 88] Na produção de compósitos com PT, os métodos mais empregados são a polimerização eletroquímica do polímero sobre um eletrodo do material desejado ou a polimerização *in situ*,^[85, 89, 90] por exemplo, Guo et al. sintetizaram um compósito de PT/NPs de ouro por meio da mistura de uma dispersão aquosa de tiofeno e uma solução de ácido tetracloroáurico em diferentes proporções, obtendo um precipitado no final da reação.^[91] Zhang et al. relataram a síntese do compósito PT/ Bi_2MoO_6 através da polimerização oxidativa do PT com FeCl_3 disperso em clorofórmio, na qual um pó foi produzido.^[92] Singh et al. apresentaram um compósito baseado em Fe_3O_4 /PT, obtido através da polimerização *in situ* do tiofeno com NPs de Fe_3O_4 passivadas com ácido oleico, na qual produziu-se um pó com propriedades magnéticas.^[93] Ma et al. relataram a síntese de um compósito na forma de pó entre PT e óxido de zinco dopado com cobre por meio da polimerização *in situ*, para uso como materiais bactericidas.^[94] Na produção de compósitos de PT com NTCs, Luo et al. produziram contra-eletrodos com compósito de NTC/PT por meio da deposição eletroforética dos NTCs seguida da eletropolimerização do PT para uso em células solares sensibilizadas por corantes ^[95]; Fu et al. relataram a síntese do compósito PT/NTC por meio da eletropolimerização do PT sobre um eletrodo de carbono vítreo modificado com NTCs para utilização como supercapacitores ^[96]; Karim et al. mostraram a síntese do compósito NTC/PT utilizando a polimerização oxidativa do tiofeno na presença de NTCs de parede única (SWNT), obtendo-se um compósito na forma de pó ^[97]. Como visto, todas essas rotas sintéticas citadas para o preparo de compósitos com PT rendem apenas materiais sólidos insolúveis, normalmente obtidos como pó ou como filmes suportados em eletrodos, na qual todas essas formas descritas não são favoráveis para a preparação de dispositivos como OPVs,

principalmente devido à processabilidade limitada e a extensão para produção em larga escala. Nesse sentido, há um apelo forte para exploração de novos métodos de síntese do PT e seus compósitos de maneira que se obtenha produtos solúveis ou dispersáveis para deposição de filmes ou que seja obtido diretamente na forma de filmes para a construção de dispositivos eletrônicos.

Recentemente, nosso grupo de pesquisa (GQM-UFPR) desenvolveu uma forma de obter PT não substituído e um compósito de PT/grafeno na forma de filmes finos através da polimerização interfacial bifásica líquido-líquido (L-L), utilizando FeCl_3 como agente oxidante em diferentes solventes orgânicos.^[98] A polimerização interfacial L-L, também desenvolvida no GQM-UFPR, é uma rota de síntese química baseada em uma reação de polimerização que ocorre em um sistema bifásico aquoso/orgânico imiscível, na qual o monômero está dissolvido na fase orgânica e o oxidante na fase aquosa. A reação começa na interface e o material resultante é espontaneamente formado como um filme auto suportado na interface L-L, que pode ser posteriormente removido e depositado facilmente sobre vários tipos de substratos desejados.^[55,79, 98-100] Esse método tem sido bastante eficaz na produção de vários nanocompósitos com um contato íntimo entre os componentes, envolvendo polímeros condutores,^[98,99] NTCs,^[79,101] NPs metálicas,^[55,89] análogos de azul da prússia,^[102-104] grafeno^[100,105] entre outros. Uma das principais vantagens desse método é que os compósitos sintetizados com NTCs não necessitam de um tratamento químico prévio dos NTCs para garantir a estabilidade da sua dispersão durante a etapa de polimerização, mantendo suas características originais.^[79] Além disso, produz os compósitos todos na forma de filmes finos e transparentes, facilitando sua manipulação para deposição sobre substratos. Sabe-se que o processamento pós-síntese é um dos maiores problemas para o desenvolvimento de dispositivos baseados nesses materiais híbridos, inclusive se utilizado um polímero como o politiofeno, que tende a precipitar na forma de pó como comentado anteriormente.^[80-82] Da mesma forma, a incorporação de NPs metálicas através da rota interfacial também apresenta suas vantagens e versatilidade para a síntese de nanocompósitos poliméricos. Em um dos trabalhos do grupo demonstramos que este método possibilita um controle morfológico do material e que a síntese promove a formação de NPs bastante dispersas pelo polímero.^[55]

Nosso grupo de pesquisa desenvolveu também uma rota de polimerização do tiofeno utilizando HAuCl_4 como agente oxidante, que ao se reduzir produz ouro metálico na forma de nanopartículas, resultando em nanocompósitos do tipo PT/NPs de ouro.^[89] Nesse trabalho foi estudado também a preparação de nanocompósitos multicomponentes entre nanotubos de carbono/politiofeno/NPs de ouro, com o polímero e o ouro decorando a superfície dos nanotubos de carbono.^[89] Todos esses materiais foram obtidos na forma de pó. Considerando-se as características individuais de cada um desses materiais, acredita-

se que a união do PT com NPs de ouro e NTCs, se obtidos na forma de filmes finos, possa resultar em compósitos interessantes para atuar em uma grande variedade de aplicações em potencial. A polimerização interfacial é um método eficaz para a produção dos mais variados materiais na forma de filmes finos, que soluciona os problemas de manipulação desses materiais para a fabricação dos dispositivos. Assim, a proposta desse projeto de doutorado foi explorar a potencialidade do método para estabelecer uma nova proposta de síntese de nanocompósitos com PT, que viabiliza e facilita o seu processamento para uma série de aplicações.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O foco principal desse trabalho é estabelecer um método simples para a obtenção de filmes finos e transparentes de nanocompósitos entre PT e NPs de ouro (PT/Au), e PT, NPs de ouro e nanotubos de carbono (PT/Au/NTC), por meio da rota interfacial L-L e testar sua aplicação em células solares orgânicas e em sensores eletroquímicos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Esse trabalho tem os seguintes pontos como objetivos específicos:

- I. Sintetizar filmes finos de PT/Au e PT/Au/NTC utilizando o método interfacial, caracterizá-los e depositá-los sobre diferentes substratos;
- II. Investigar variáveis de síntese, como tempo de reação e proporção entre os reagentes, avaliando sistematicamente como essas variáveis influenciam na formação dos nanocompósitos;
- III. Estudar a viabilidade de preparação de células solares orgânicas utilizando os filmes de PT/Au e PT/Au/NTC como componente da camada ativa, utilizando como eletrodo transparente o óxido de estanho dopado com flúor (FTO) ou óxido de estanho e índio (ITO) comerciais;
- IV. Estudar a potencialidade de aplicação dos filmes compósitos PT/Au e PT/Au/NTC como materiais eletrocromáticos e sensores eletroquímicos na determinação de dopamina.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

HAuCl₄.3H₂O (Sigma-Aldrich – ≥49 %), tolueno (Neon), n-hexano (Carlo Erba), acetonitrila (Sigma Aldrich), LiClO₄ anidro (Vetec), solução aquosa de H₃PO₄ (Vetec – 85%), KH₂PO₄ (Vetec), solução aquosa de HCl 37% (m/m) (Biosolve), poli(3,4–etilenodioxítiofeno):poli(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS), C₆₀ (Sigma Aldrich), H₂O₂ (Vetec), solução aquosa de NH₄OH (Anidrol - 30%), ácido trifluoroacético (TFA) (Neon), acetona (Neon), ácido acético glacial (Nuclear – 99,5%), acetato de sódio trihidratado (Merck), dopamina (Sigma Aldrich), álcool isopropílico (Nuclear), foram usados sem tratamento prévio. Tiofeno (ACROS Organics – 99,5 %) foi destilado sob vácuo antes do uso. Todas as soluções aquosas foram preparadas utilizando água purificada em equipamento Milli-Q.

3.2 LAVAGEM DE SUBSTRATOS

Os substratos utilizados para a deposição dos filmes (vidro, quartzo e silício) foram previamente lavados em três etapas, com detergente Extran, água destilada e álcool isopropílico respectivamente. Cada etapa envolveu a sonicação dos substratos mergulhados nesses produtos durante 10 min em banho de ultrassom. Ao final da lavagem, os substratos foram secos em estufa a 100°C.

3.3 SÍNTESE DOS FILMES DE PT/Au

Os filmes compósitos foram sintetizados conforme descrito a seguir: em um balão de fundo redondo de 10 mL, foi formado um sistema bifásico L-L de água e n-hexano, misturando 3,5 mL de uma solução aquosa de HCl 0,5 mol L⁻¹, 1,5 mL de solução aquosa de HAuCl₄.3H₂O 3,5×10⁻² mol L⁻¹ e 2,5 mL de uma solução de tiofeno em n-hexano (contendo diferentes quantidades de tiofeno: 25, 50, 100, 200 ou 400 µL). O sistema bifásico foi mantido em agitação magnética a 1500 rpm, por diferentes tempos (4,5, 8,5, 12,5, 16,5 e 20,0 h), à temperatura ambiente (23 °C), sendo que, o tempo de 4,5 h foi o tempo de reação mínimo encontrado para que houvesse a formação de um filme na interface. Ao final desses tempos, a agitação foi interrompida e observou-se um filme de cor marrom-esverdeado na interface L-L, correspondendo ao nanocompósito PT/Au. Com o auxílio de uma pipeta, a fase aquosa foi retirada e substituída por pequenas porções de água deionizada e esse procedimento foi repetido até atingir o pH neutro (7,0); da mesma

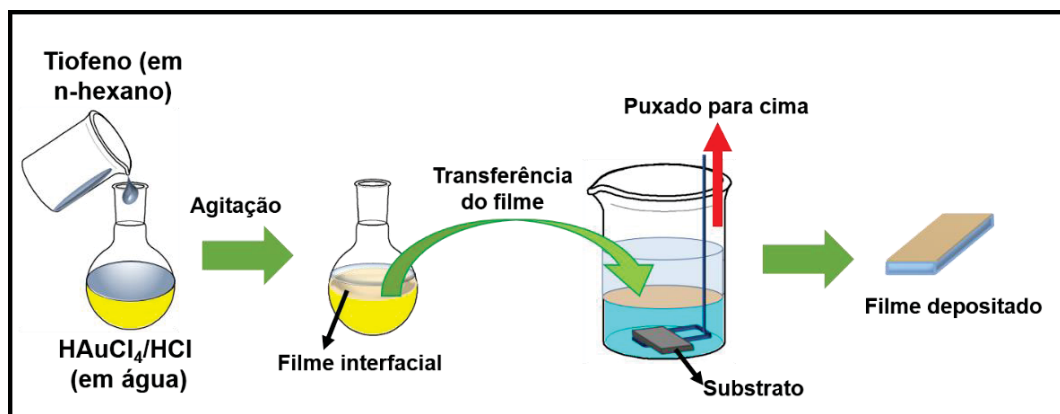
forma, em seguida, a fase orgânica foi removida e substituído por tolueno limpo, sendo esse processo repetido 5 vezes. Após esse processo de lavagem, com auxílio de uma pipeta, transferiu-se o filme para um béquer já contendo o sistema bifásico água/tolueno e um substrato desejado (quartzo, silício ou vidro) sobre uma haste de vidro. Quando a haste foi erguida manualmente na direção da interface L-L, o substrato emergiu e o filme ficou depositado sobre ele. Em seguida, o filme foi seco em estufa por 1 h a 70° C. Os diferentes tempos de reação e diferentes quantidades de tiofeno adicionadas produziram 10 amostras distintas, resumidas na TABELA 1, nomeadas como PT/Au-T-V, na qual T corresponde ao tempo de reação (em horas) e V ao volume (em microlitros) de tiofeno adicionado em cada síntese. Um esquema do método de síntese e deposição dos filmes sobre o substrato desejado é ilustrado na FIGURA 7.

TABELA 1 - CONJUNTO DE AMOSTRAS DE FILMES FINOS DE NANOCOMPÓSITOS DE PT/Au SINTETIZADOS POR MEIO DA ROTA INTERFACIAL L-L.

Amostras	Tempo de reação (h)	Volume de tiofeno (μL)	Quantidade de NTC (μg)	Razão tiofeno/HAuCl₄ (v/v)
PT/Au-4,5-100	4,5	100	-	0,06
PT/Au-8,5-100	8,5	100	-	0,06
PT/Au-12,5-100	12,5	100	-	0,06
PT/Au-16,5-100	16,5	100	-	0,06
PT/Au-20,0-100	20,0	100	-	0,06
PT/Au-20,0-25	20,0	25	-	0,015
PT/Au-20,0-50	20,0	50	-	0,03
PT/Au-20,0-100	20,0	100	-	0,06
PT/Au-20,0-200	20,0	200	-	0,13
PT/Au-20,0-400	20,0	400	-	0,26

As sínteses contendo uma quantidade de tiofeno maior que 100 μL renderam filmes espessos com um pó suspenso na interface L-L. Visando a remoção desse excesso de pó, um procedimento extra de lavagem foi efetuado, transferindo todo o produto de síntese para um béquer de 50 mL contendo 20 mL de água e 20 mL de tolueno. O sistema foi mantido em agitação magnética por 12 h a 2500 rpm. Depois desse tempo, a agitação foi interrompida e todo o pó suspenso foi retirado com auxílio de uma pipeta. Os filmes lavados foram depositados sobre substratos variados, como quartzo, vidro, silício, PET, FTO e ITO.

FIGURA 7 – ESQUEMA DO MÉTODO DE DEPOSIÇÃO DOS FILMES PRODUZIDOS PELO SISTEMA INTERFACIAL LÍQUIDO-LÍQUIDO.



FONTE: O próprio autor.

Devido ao fato de que esse processo envolve uma reação do tipo redox entre o ácido tetracloroáurico (oxidante) e o tiofeno (reduzidor), a formação do politiofeno e das NPs de ouro ocorrem simultaneamente, não sendo possível a obtenção desses materiais separadamente. Dessa forma, a comparação do composto PT/Au com seus componentes isolados se torna inviável, pois, apesar de existirem outras maneiras de obtenção do filme de PT puro, o processo sintético das cadeias tiofênicas é diferente do método proposto nesse trabalho, resultando em grau de polimerização e organização das cadeias distintas, não sendo portanto comparáveis.

3.4 FILMES DE PT/Au/NTC

3.4.1 Obtenção e tratamento pós-síntese do NTC

Os nanotubos de carbono foram sintetizados de acordo com a metodologia descrita no GQM-UFPR,^[106] pelo método de deposição química de vapor (CVD) através da pirólise de ferroceno, em atmosfera de argônio. A síntese rende NTCs do tipo multi-paredes preenchidos internamente com espécies de ferro ($\alpha\text{-Fe}$, Fe_2O_3 e Fe_3O_4), com diâmetro médio de 70 nm e comprimento médio de 2,0 μm . Para a utilização dos NTCs na síntese dos nanocompósitos PT/Au/NTC, eles foram submetidos a um tratamento de purificação do material, a fim de remover ou minimizar ao máximo a quantidade de impurezas presentes, como por exemplo espécies de ferro residuais que ficam na superfície das paredes externas dos NTCs ou carbono amorfo. O tratamento apresenta o procedimento descrito a seguir: em um balão de fundo redondo, foram adicionados 20 mg de NTC, 50 mL de uma solução de ácido trifluoroacético (10% v/v) e 50 mL de tolueno. Esse sistema foi mantido em sonicação em banho de ultrassom durante 2 h em banho de gelo. Após

esse período, a dispersão foi transferida para tubos de centrifuga e centrifugados por 20 min a 3500 rpm. O sobrenadante foi retirado, substituído por tolueno limpo e centrifugado novamente por 20 min. Esse processo de lavagem foi repetido 3 vezes com tolueno e 3 vezes com acetona. Depois, os NTC tratados foram secos a 100°C por 2 h.

3.4.2 Síntese dos filmes de PT/Au/NTC

Em um balão de fundo redondo de 10 mL, foram adicionados 3,5 mL de uma solução aquosa de HCl 0,5 mol L⁻¹ e 1,5 mL de solução aquosa de HAuCl₄.3H₂O 3,5x10⁻² mol L⁻¹. Em seguida, em um béquer de 50,0 mL, 0,2 mg de NTC foram dispersos em 20,0 mL de n-hexano utilizando um ultrassom de ponta (Cole-Palmer) a uma amplitude de 40%, mantendo um pulso de 50 segundos sob ultrassom e 10 segundos de repouso durante 10 min, em banho de gelo. Dessa dispersão, foram pipetados 2,5 mL e adicionados ao balão contendo a solução de ouro já em agitação magnética a 1500 rpm. Em seguida, foram adicionados 100 µL de tiofeno. O sistema bifásico foi mantido em agitação magnética a 1500 rpm, por diferentes tempos (4,5, 8,5, 12,5, 16,5 e 20,0 h), à temperatura ambiente, e ao final de cada tempo empregado, observou-se a formação de um filme de cor marrom-esverdeado na interface. Para os estudos variando-se a quantidade de NTC no sistema, dispersões de NTC foram feitas nas mesmas condições em devidas proporções, obtendo-se amostras contendo 0,25, 2,5 e 25 µg de NTC. Os processos de lavagem e de deposição desses filmes sobre os substratos de interesse seguiram o mesmo procedimento empregado na síntese dos filmes de PT/Au, como descrito anteriormente. As amostras foram nomeadas como PT/Au/NTC-T-M, na qual T é referente ao tempo de reação empregado e M é a quantidade de NTC adicionado na síntese. A TABELA 2 mostra um resumo das amostras sintetizadas.

TABELA 2 - CONJUNTO DE AMOSTRAS DE FILMES FINOS DE NANOCOMPÓSITOS DE PT/Au/NTC SINTETIZADOS POR MEIO DA ROTA INTERFACIAL L-L.

Amostras	Tempo de reação (h)	Volume de tiofeno (µL)	Quantidade de NTC (µg)	Razão tiofeno/HAuCl₄ (v/v)
PT/Au/NTC-8,5-25	8,5	100	25	0,06
PT/Au/NTC-12,5-25	12,5	100	25	0,06
PT/Au/NTC-16,5-25	16,5	100	25	0,06
PT/Au/NTC-20,0-25	20,0	100	25	0,06
PT/Au/NTC-4,5-25	4,5	100	25	0,06
PT/Au/NTC-4,5-2,5	4,5	100	2,5	0,06
PT/Au/NTC-4,5-0,25	4,5	100	0,25	0,06

3.4.3 Técnicas de caracterização

Para a caracterização dos materiais sintetizados, foram utilizadas as seguintes técnicas:

- **Espectroscopia Raman:** os espectros foram coletados em um espectrofotômetro Raman Renishaw (DQ – UFPR) acoplado com um microscópio ótico, na qual a radiação incidente é focada com *spot* de aproximadamente 1 μm . Os lasers utilizados foram de He-Ne em 632,8 nm 0,58 mW, com varredura na faixa de 3500-200 cm^{-1} , 10 acumulações por espectro, 10 segundos de acumulação. O mapeamento Raman foi executado em um espectrômetro Raman WITec Alpha 300 R (CME – UFPR), com laser de 632,8 nm, utilizando uma lente de 100x de aumento.

- **Espectroscopia na região do infravermelho (IV):** os espectros foram obtidos em um equipamento FT-IR BOMEM (DQ – UFPR), na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 64 acumulações. Os filmes foram depositados diretamente sobre substratos de ZnSe e analisados no modo transmitância.

- **Espectroscopia UV-Vis (UV-Vis):** foi utilizado um equipamento da marca Shimadzu, modelo UV-2450 (GQM – UFPR) e os filmes foram depositados sobre substratos de quartzo, analisados na faixa de 200-800 nm em modo de absorvância, na qual foram efetuadas medidas do quartzo antes e após a deposição do filme.

- **Difração de raios X (DRX):** os difratogramas de raios X de pó foram coletados em um equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD – 6000 (DQ – UFPR), utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$, comprimento de onda igual a 1,5418 Å, com 40 kV e 30 mA, passo de 0,02° (2 θ).

- **Microscopia eletrônica de transmissão (MET):** as micrografias foram feitas em um instrumento da marca JEOL JEM 1200 (CME – UFPR), em voltagem de aceleração de 120 kV. Para a coleta das imagens, os filmes foram precipitados pela adição de álcool etílico no balão contendo o filme. O sólido obtido foi disperso pela adição de álcool etílico e uma gota dessa dispersão foi depositada sobre grades de cobre recobertas com um filme fino de carbono (Holey Carbon) e secas a temperatura ambiente em um dessecador. A distribuição de tamanho das partículas de ouro foi feita utilizando as imagens de MET (500 contagens), com auxílio de um programa de computador (Image J) para medir o diâmetro das partículas, considerando as partículas esféricas.

- **Microscopia eletrônica de varredura (MEV):** as imagens foram feitas em um microscópio da marca Tescan, modelo MIRA FEG-SEM (GQM – UFPR), utilizando *stubs* de alumínio. As amostras depositadas sobre silício foram fixadas sobre uma fita de carbono dupla-face e o contato elétrico entre a amostra e o *stub* feita com fita de cobre.

- **Energia dispersiva de raios X (EDS):** as análises foram obtidas em um detector da OXFORD Instruments que está acoplado ao microscópio eletrônico de varredura descrito acima.

- **Perfilometria:** medidas de espessura dos filmes depositados sobre vidro foi realizada com um perfilômetro da marca Veeco, modelo Dektak 3 (DINE – UFPR).

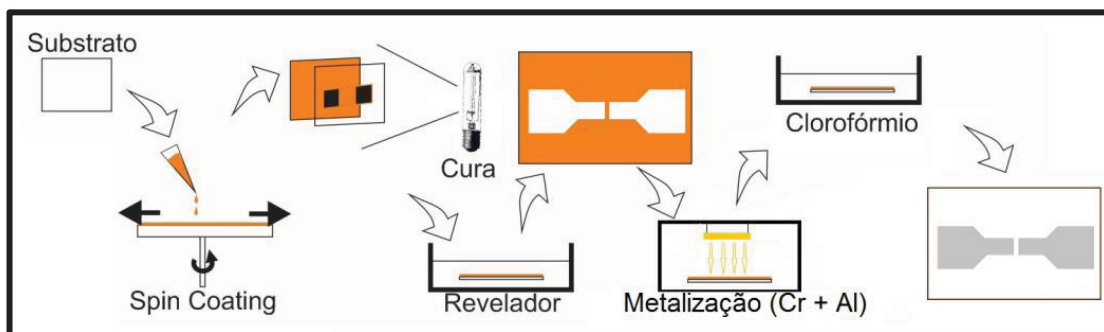
- **Voltametria cíclica (VC):** foram realizadas medidas de voltametria cíclica em meio orgânico e aquoso, em cela de vidro. No meio orgânico, foi utilizado uma solução de LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em CH_3CN previamente seca em peneira molecular 3 \AA , com fio de platina como contra-eletródo e fio de Ag como eletródo de quase-referência. Todos os potenciais foram referenciados em relação ao par Ag/Ag^+ . A janela de potencial utilizado em meio orgânico foi de $-1,5$ a $1,0 \text{ V}$, com varredura de 30 mV s^{-1} durante 5 ciclos. No meio aquoso, foi utilizado uma solução de tampão fosfato ($\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$) em pH 3,0, usando fio de Pt como contra-eletródo e um eletródo de Ag/AgCl ($3,0 \text{ mol L}^{-1}$) como referência. Foi aplicada uma janela de potencial de $0,0$ a $1,6 \text{ V}$, com varredura de 30 mV s^{-1} durante 5 ciclos. Em ambos os meios orgânico e aquoso, foram utilizados filmes depositados sobre ITO como eletrodos de trabalho. O potenciostato é da marca Metrohm, modelo $\mu\text{AUTOLAB}$ – Tipo III (Eco-Chimie) (GQM – UFPR) e o software utilizado foi o GPES versão 4,9.

- **Espectroeletroquímica UV-Vis:** as medidas foram realizadas com os filmes depositados sobre ITO atuando como eletródo de trabalho, fio de Pt como contra-eletródo e fio de Ag como quase-referência, todos inseridos em uma cubeta de quartzo de $1,0 \text{ cm}$ de caminho ótico contendo uma solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de LiClO_4 em CH_3CN . Os potenciais fixos foram aplicados por um potenciostato $\mu\text{AUTOLAB}$ (GQM – UFPR) durante 120 segundos e logo após cada potencial aplicado foi adquirido um espectro do filme na faixa de 320 a 950 nm .

- **Análise termogravimétrica (TGA):** as curvas termogravimétricas foram adquiridas em um equipamento TG TA Instruments (GQM – UFPR), com rampa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, até $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, com fluxo de ar sintético de 100 mL min^{-1} .

- **Medidas de condutividade (σ):** as medidas de condutividade foram feitas com eletrodos fabricados segundo a metodologia de fotolitografia desenvolvido no laboratório DINE-UFPR coordenado pela Prof^a. Dr^a. Lucimara S. Roman,^[107, 108] no qual o procedimento é descrito a seguir: lâminas de microscópio (vidro *soda lime*) foram usadas como substrato, previamente lavadas com solução “piranha” (ácido sulfúrico/peróxido de hidrogênio) e água destilada e secas a 70 °C. O desenho padrão dos eletrodos foi definido através da fotolitografia negativa, como pode ser visto no esquema da FIGURA 8: primeiramente um filme fotossensível foi depositado sobre o substrato por *spin coating*, a 800 rpm por 120 s, utilizando um equipamento Spin Coater Cee Model 200 (DINE – UFPR). Em seguida, o filme foi coberto por uma máscara contendo o padrão dos eletrodos e exposto à luz ultravioleta a fim de curar o filme. Depois, o filme curado foi removido com uso de um revelador (solvente). Sobre o filme restante, foram depositados uma camada de cromo (40 nm) e uma camada de alumínio (100 nm), por metalização e por evaporação térmica respectivamente. Após isso, a parte não curada do filme foi removida pela imersão dos filmes em clorofórmio a 60 °C por 5 minutos. Ao final do processo, obteve-se eletrodos de cromo/alumínio sobre vidro com um canal de aproximadamente 30 μm .

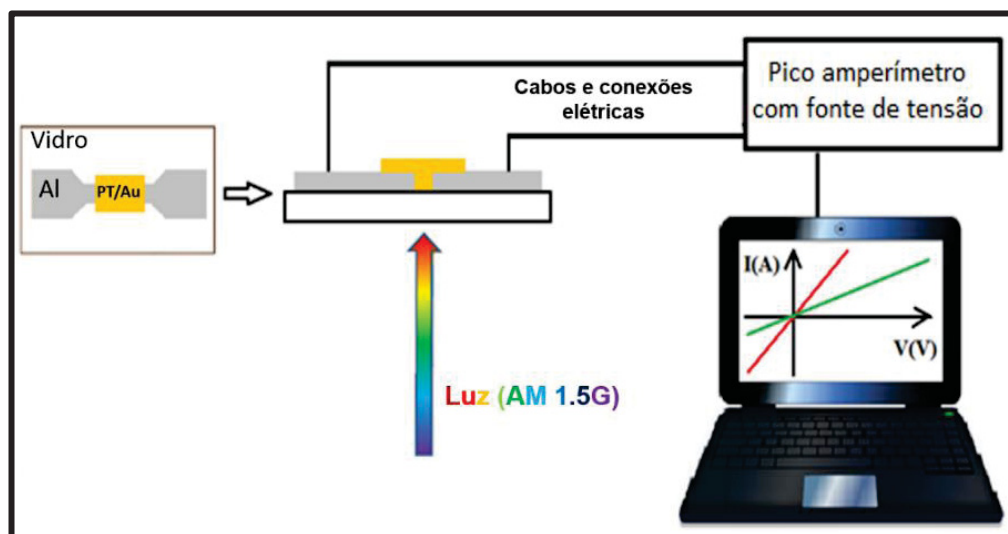
FIGURA 8 - ESQUEMA DO PROCESSO DE FOTOLITOGRAFIA E FABRICAÇÃO DOS ELETRODOS.



FONTE: Adaptado de [107, 108].

A deposição dos filmes de PT/Au sobre os eletrodos confeccionados seguiu o procedimento de deposição convencional para os filmes interfaciais, descrito anteriormente. O estudo da condutividade foi realizado variando-se a diferença de potencial elétrico (V) e monitorando a corrente elétrica (I) que fluía entre os eletrodos e através dos filmes de PT/Au. Os experimentos foram realizados tanto na presença de luz (claro) como na sua ausência (escuro), com o uso de um pico amperímetro Keithley, modelo 6487 (DINE – UFPR). Um esquema da medida está representado na FIGURA 9.

FIGURA 9 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE E FOTOCONDUTIVIDADE.



FONTE: Adaptado de [109].

Para calcular a condutividade (σ), utilizou-se da expressão $J = \sigma E$, onde J é a densidade de corrente, calculada através da expressão $J = I/lt$, onde I é a corrente, l é a largura dos eletrodos (1,0 mm) e t é a espessura dos filmes de PT/Au; E é o campo elétrico, calculado através da expressão $E = V/d$, onde V é o potencial e d é a largura do canal (40 μm).

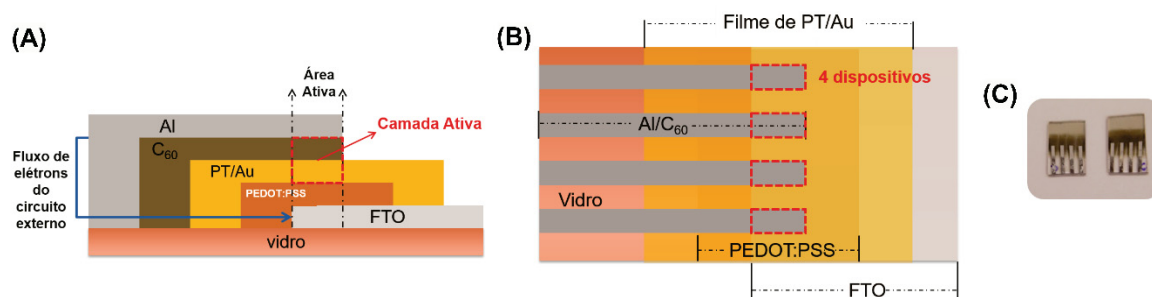
3.5 DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

As células solares orgânicas do tipo bicamada foram construídas com a seguinte arquitetura: vidro/FTO/PEDOT:PSS/compósito (PT/Au ou PT/Au/NTC)/ C_{60} /Al.

Substratos comerciais de vidro *soda lime* (1,5 x 1,5 cm) contendo uma camada de óxido de estanho dopados com flúor (FTO) de 400 nm de espessura foram utilizados como eletrodos transparentes. Para a remoção da camada de FTO de uma área correspondente à metade da superfície dos substratos, foram utilizados $\text{Zn}_{(S)}$ em pó e uma solução aquosa de HCl (50% v/v). Os substratos foram lavados com isopropanol, TL1 (solução aquosa de NH_4OH e H_2O_2) e água destilada, nessa ordem e secos a 100°C. Em seguida, sobre esses substratos, foi depositada por *spin coating*, no laboratório-DINE-UFPR uma camada de PEDOT:PSS de 50 nm de espessura e secos a 120 °C por 10 min à vácuo. Com auxílio de uma haste de algodão umedecida com água destilada, o PEDOT:PSS foi removido das extremidades do substrato à fim de delimitar a área do dispositivo. Depois, esses substratos foram tratados com dimetilsulfóxido (DMSO) e secos novamente a 120 °C por 10 min à vácuo. Para a deposição dos filmes de PT/Au e PT/Au/NTC, primeiramente os substratos foram colocados no fundo de um béquer e os filmes foram então depositados

pelo método de deposição L-L desenvolvido no GQM e secos a 70 °C por 1h. Em seguida, os substratos foram posicionados em uma máscara que delimitava a área dos dispositivos, e então depositados o fulereno C₆₀ e o alumínio, através da evaporação térmica em pressão adequada ($<5 \times 10^{-6}$ mbar) no DINE – UFPR, formando filmes com espessura de 30 nm e 120 nm, respectivamente. Por fim, o dispositivo foi submetido a um tratamento térmico de 70 °C por 5 min à vácuo. A FIGURA 10 apresenta um esquema da arquitetura dos dispositivos construídos, e uma imagem dos dispositivos finais.

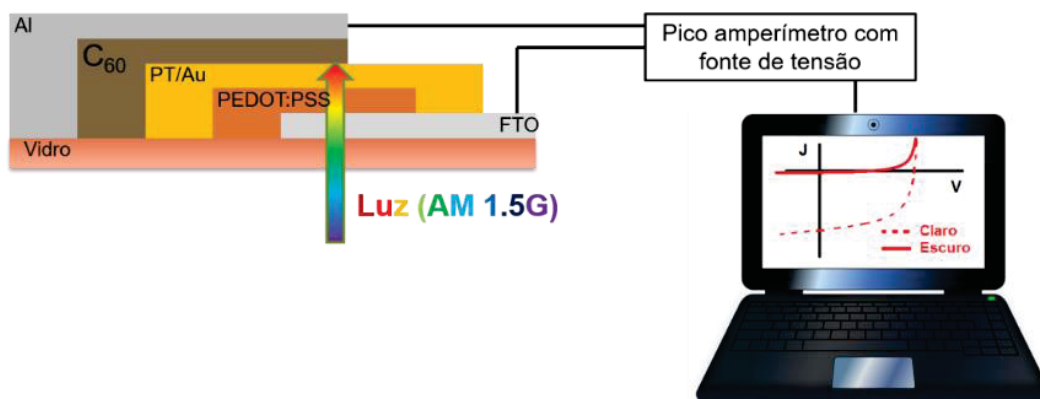
FIGURA 10 - (A) REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ARQUITETURA DOS DISPOSITIVOS EM CORTE TRANSVERSAL, (B) VISTA DE CIMA DE UMA AMOSTRA COM 4 CONTATOS E (C) IMAGEM DIGITAL DOS DISPOSITIVOS PRONTOS.



FONTE: O próprio autor.

A caracterização dos dispositivos fotovoltaicos foi feita no DINE – UFPR por meio da medida da densidade de corrente (J) em função de uma tensão externa (V) aplicada (curvas $J \times V$), tanto no claro como no escuro. Na presença de luz, foi utilizado um simulador do espectro solar, com o uso de uma lâmpada de xenônio e um filtro AM 1.5G (Massa de Ar Global), da marca Oriel, que simulam uma potência luminosa de 1000 W m^{-2} . Os eletrodos do dispositivo são então conectados a um picoamperímetro e os dados registrados em um computador. Um esquema da medida de caracterização do dispositivo é exibido na FIGURA 11. Nesse mesmo esquema, uma outra caracterização empregada é a medida do IPCE - *Incident Photon Converted Electrons* (Fótons Incidentes Convertidos em Elétrons), que fornece o número de portadores de carga extraídos em função da uma quantidade de fótons incidentes em um dado comprimento de onda. A medida envolve os mesmos materiais acima, exceto pelo fato de que não se utiliza o filtro AM 1.5G e, no caminho óptico entre a lâmpada e a amostra, utiliza-se um monocromador.

FIGURA 11 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE MEDIDAS $J \times V$ DOS DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS TANTO NO CLARO (AM 1.5G) QUANTO NO ESCURO.



FONTE: Adaptado de [109].

3.6 SENSORES ELETROQUÍMICOS

Nos estudos de sensoriamento eletroquímico, os filmes de PT/Au e PT/Au/NTC foram previamente depositados sobre ITO e utilizados como eletrodos de trabalho. As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma cela convencional (10,0 mL) de três eletrodos utilizando Pt como contra-eletródo e um eletródo de Ag/AgCl ($3,0 \text{ mol L}^{-1}$) como referência. Como eletrólito suporte, foi utilizado uma solução aquosa tampão de acetato ($\text{CH}_3\text{COONa}/\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, ajustado em pH 4,0. O analito escolhido para detecção foi a dopamina (DA), cujas soluções estoques foram recém-preparadas imediatamente antes da utilização.

Antes do uso dos eletrodos de trabalho para a detecção da DA, foi realizado um pré-tratamento por voltametria cíclica em potencial de 0,0 a 1,6 V, durante 15 ciclos, utilizando o mesmo eletrólito suporte descrito acima. Esse número de ciclagens foi estabelecido para assegurar a estabilidade eletroquímica dos eletrodos. Após o tratamento, uma alíquota da solução de DA foi adicionada à cela, e aplicadas as técnicas de VC e de pulso diferencial, em uma janela de potencial de 0,0 a 0,7 V e -0,2 a 1,0 V, respectivamente, a 50 mV s^{-1} , utilizando um potenciostato da marca Metrohm, modelo $\mu\text{AUTOLAB}$ – Tipo III (Eco-Chimie) (GQM – UFPR). Para a construção das curvas analíticas, uma solução estoque de DA 1 mmol L^{-1} foi recém preparada e alíquotas foram adicionadas à cela consecutivamente. As medidas foram realizadas através da voltametria de pulso diferencial.

Para efeitos de comparação com os eletrodos de PT/Au e PT/Au/NTC, filmes contendo apenas NTC foram preparados, na qual a quantidade de NTC utilizada ($25 \mu\text{g}$) foi a mesma do filme PT/Au/NTC-4.5-25. O procedimento é descrito a seguir: 0,2 mg de NTC foram dispersos em 20,0 mL de n-hexano, utilizando um ultrassom de ponta (Cole-

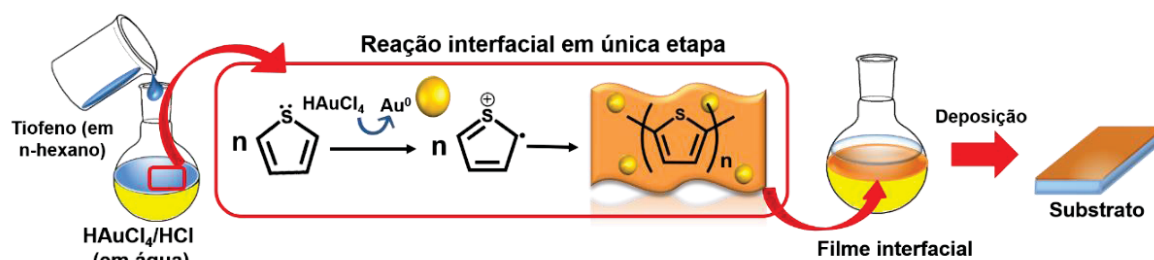
Palmer) a uma amplitude de 40%, mantendo um pulso de 50 segundos sob ultrassom e 10 segundos de repouso durante 10 min, em banho de gelo. Dessa dispersão, tomou-se uma alíquota correspondente a 25 µg de NTC e adicionados a um balão de 10,0 mL, contendo 5 mL de solução aquosa de HCl 0,5 mol L⁻¹. O sistema foi mantido por agitação durante 4,5 h. O filme obtido foi depositado sobre ITO e seco a 70 °C por 1 h.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 FILMES DE PT/Au

Conforme descrito na seção experimental, filmes finos de PT/Au foram sintetizados por meio do sistema interfacial L-L, na qual tanto o polímero como as NPs de ouro são formadas simultaneamente. Os reagentes são separados nos dois líquidos imiscíveis (tiofeno em n-hexano e HAuCl_4 em água), sendo que a reação ocorre na interface L-L, produzindo um nanocompósito auto-suportado na interface. A rota sintética apresentada aqui é uma proposta combinada, na qual tanto a síntese como o processamento de um material complexo são solucionados em um procedimento de única etapa, como mostrado na FIGURA 12.

FIGURA 12 – REPRESENTAÇÃO DE ESQUEMA DE SÍNTESE DOS FILMES FINOS DE NANOCOMPÓSITOS DE PT/Au POR MEIO DA ROTA INTERFACIAL L-L.

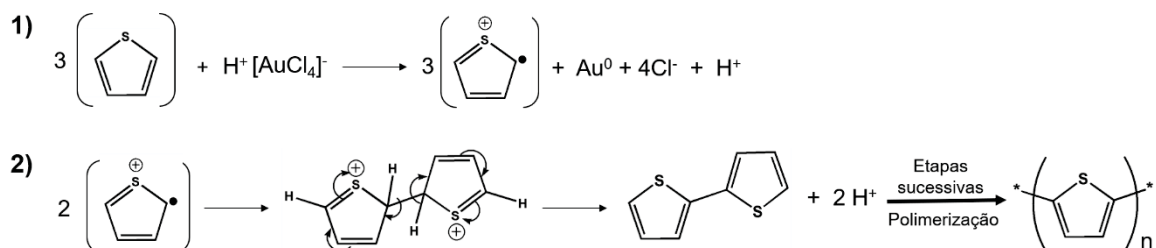


FONTE: O próprio autor.

A reação que ocorre na interface L-L entre o monômero tiofeno e o HAuCl_4 é uma reação redox, onde o tiofeno é o provedor de elétrons para ocorrer a redução dos íons Au^{3+} para Au^0 , e ao mesmo tempo há a formação de cátion-radicais tiofênicos (etapa de iniciação da polimerização).^[91,110] Uma vez que são muito reativos, esses radicais reagem entre si e formam uma ligação covalente entre duas unidades tiofênicas; entretanto, ao estabelecer essa ligação, a estrutura formada depois é muito instável, o que leva a saída de dois hidrogênios e a recuperação da aromaticidade da estrutura, formando um bitiofeno (etapas de propagação e terminação).^[82,111] A propagação da cadeia ocorre de forma similar ao início da reação, onde o bitiofeno reagirá novamente com o $\{\text{AuCl}_4\}^-$, formando novos núcleos de ouro (Au^0) e cátions-radicais, que irão se unir e formar um tertiofeno, e assim a polimerização seguirá até formar o PT. Como visto, a formação do PT se dá através da polimerização radicalar livre e, como em toda reação desse tipo, no decorrer da reação as etapas de iniciação, propagação e finalização da cadeia polimérica ocorrem paralelamente, fazendo com que haja cadeias de tamanhos variados reagindo umas com as outras e/ou com monômeros, resultando em uma alta polidispersidade, ou seja, cadeias

tiofênicas com tamanhos diferentes.^[112,113] Um esquema da reação de polimerização do tiofeno e formação de ouro metálico pode ser conferido na FIGURA 13.

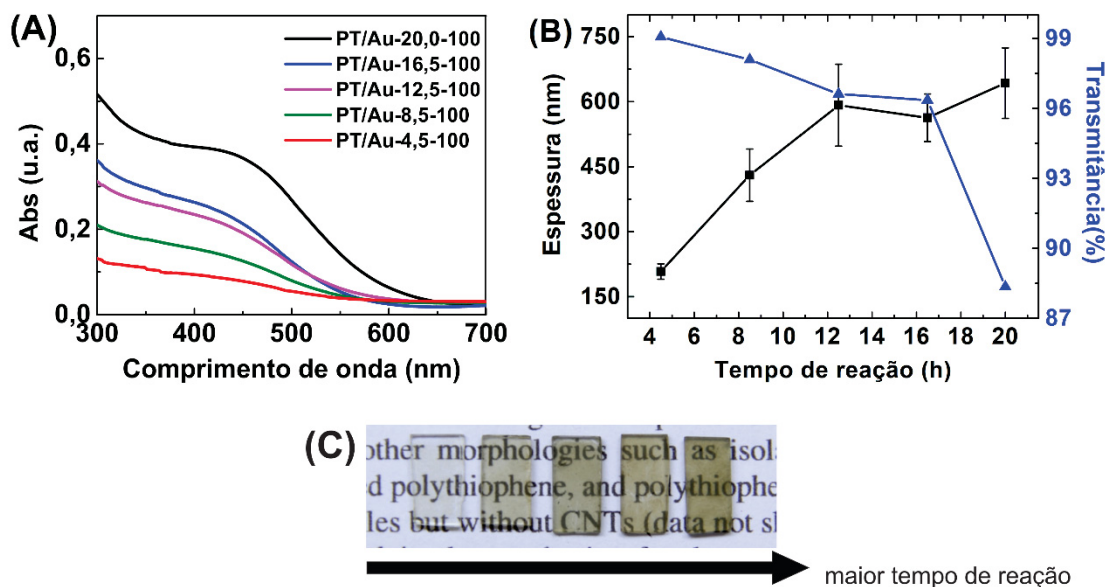
FIGURA 13 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA POLIMERIZAÇÃO DO TIOFENO E DA FORMAÇÃO DE OURO METÁLICO ATRAVÉS DA REAÇÃO DO TIOFENO COM ÁCIDO TETRACLOROÁURICO.



FONTE: Adaptado de [110] e [111].

As primeiras amostras obtidas, a partir de 100 µL de tiofeno foram preparadas com diferentes tempos de reação. Todas as sínteses produziram filmes finos com diferentes espessuras e transparência, como pode ser observado nos espectros de absorção UV-Vis (FIGURA 14A), medidas de espessura e transmitância (FIGURA 14B) e uma imagem digital dos filmes depositados sobre substrato de vidro (FIGURA 14C), respectivamente.

FIGURA 14 - (A) ESPECTRO DE ABSORÇÃO UV-VIS, (B) MEDIDAS DE PERFILOMETRIA E TRANSMITÂNCIA EM 525 nm E (C) IMAGEM DIGITAL DOS FILMES PT/Au-4,5-100, PT/Au-8,5-100, PT/Au-12,5-100, PT/Au-16,5-100 E PT/Au-20,0-100 DA ESQUERDA PARA A DIREITA.



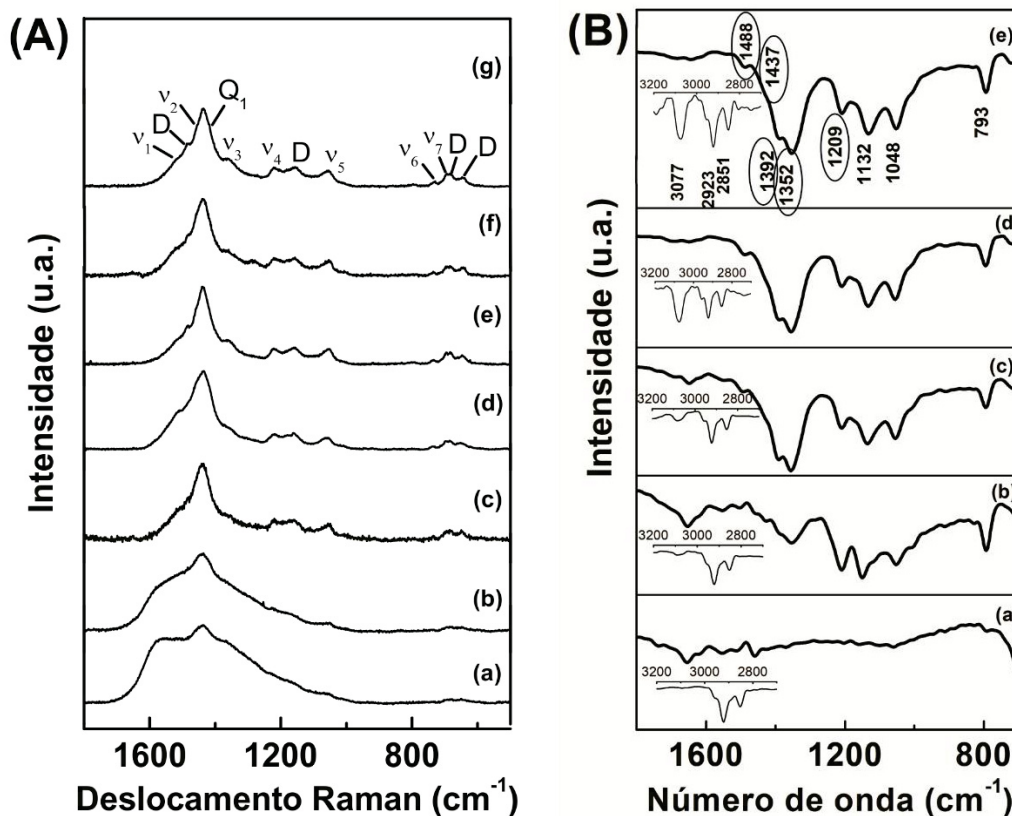
FONTE: O próprio autor.

As bandas de absorção no UV-Vis apresentam-se alargadas, com faixa de absorção entre 350 a 600 nm. A larga absorção pode ser justificada devido às bandas de absorção típicas da transição π - π^* do PT (450 nm) e a banda plasmon de ressonância de NPs de ouro esféricas (530 nm) estarem sobrepostas.^[114] O alargamento dessas bandas também pode estar relacionado à variedade de tamanho e forma das partículas metálicas presente nos filmes, ou ainda, ao fato das NPs estarem envoltas numa massa polimérica, que pode afetar as propriedades óticas das mesmas, além dos diferentes tamanhos de cadeia de polímero formadas.^[91] Além disso, a forma como as partículas de ouro estão orientadas em relação ao feixe de luz incidente também pode afetar o perfil do espectro, de tal modo que algumas bandas plasmon das partículas podem não aparecer dependendo da polarização.^[115] Por exemplo, Kan et al. demonstraram que diferentes espectros de absorção UV-Vis puderam ser obtidos com amostras de partículas de ouro dispersas em (etilenoglicol) e as mesmas depositadas em substrato de vidro. As características anisotrópicas de algumas partículas de ouro resultaram em diferentes ressonâncias quando dispersas em solvente (ressonâncias de dipolo no plano e modo quadruplo no plano), as quais mostraram bandas plasmônicas na região do visível e do NIR típicos de estruturas planas como microplacas, que ficaram inexistentes nos espectros coletados com as mesmas amostras depositadas em vidro, provavelmente devido à orientação das partículas no substrato.^[115] Lim et al. também observaram bandas de absorção acima de 700 nm resultantes de ressonâncias de dipolo no plano relacionadas a microplacas de ouro dispersas.^[116] Quanto à intensidade de absorção dos filmes, nota-se que quanto mais longo o tempo de reação, maior é a intensidade de absorção dos filmes ou menor transmitância, que pode ser relacionado tanto à maior quantidade de polímero formado quanto à maior quantidade e maior tamanho de partículas de ouro produzidas, que contribuem para o espalhamento da luz. A FIGURA 14(B) e a FIGURA 14(C) exibem a relação entre a espessura e a transmitância dos filmes em função do tempo de reação. Tempos de reação longos produzem filmes mais espessos e menos transparentes.

Informações sobre a formação de PT e sua estrutura puderam ser analisadas pela espectroscopia Raman e espectroscopia na região do IV, que são mostradas na FIGURA 15A e FIGURA 15B, respectivamente. A maneira como o tiofeno é oxidado e como as cadeias do PT se estruturam nesta rota sintética pode influenciar diretamente na conjugação do polímero e consequentemente no perfil e na posição das bandas. Assim sendo, realizando a deconvolução dos espectros Raman (APÊNDICE I) foram observadas as bandas dos modos normais, característicos do PT neutro, denominadas ν_n .^[117] As bandas em aproximadamente 1513 cm^{-1} (ν_1) e 1457 cm^{-1} (ν_2) são referentes ao estiramento $C_\alpha=C_\beta$ antissimétrico (modo B_{3g}) e simétrico (modo A_g) do anel respectivamente, na qual a elevada intensidade de ν_2 é resultado da perturbação do enxofre no modo de estiramento

dos carbonos e da vibração em fase totalmente simétrica dos anéis tiofênicos por toda a cadeia.^[118, 119]

FIGURA 15 – (A) ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS (a-c) PT/Au-4,5-100; (d) PT/Au-8,5-100; (e) PT/Au-12,5-100; (f) PT/Au-16,5-100 E (g) PT/Au-20,0-100. (B) ESPECTROS DE IV DA AMOSTRA (a) PT/Au-4,5-100; (b) PT/Au-8,5-100; (c) PT/Au-12,5-100; (d) PT/Au-16,5-100 E (e) PT/Au-20,0-100.



FONTE: O próprio autor.

Outras bandas constam em 1360 cm^{-1} (v_3 - estiramento $C_\beta-C_\beta$ no anel (modo A_g)), 1220 cm^{-1} (v_4 - estiramento $C_\alpha-C_\alpha$ (modo A_g)) e em 1056 cm^{-1} (v_5 - deformação angular $C_\beta-H$ (modo A_g)) que são típicas da estrutura do PT oxidado.^[119] Em 735 cm^{-1} e 695 cm^{-1} observaram-se bandas correspondentes ao modo v_6 (modo B_{3g}) e v_7 (modo A_g) (que são deformações angulares C-S-C do anel) e as bandas em 650 , 683 , 1160 e 1180 cm^{-1} , podem ser relacionadas à conformações distorcidas ou defeitos da cadeia, representados pela letra D na FIGURA 15A (g).^[117, 119] Os modos Q_1 e Q_2 são conhecidos como bandas relacionadas com o estado dopado do PT (ou seja, o estado oxidado, na qual a estrutura do PT assume a forma quinoideal), referente ao estiramento simétrico $C=C$ dos anéis cátions radicalares (próximos a 1420 cm^{-1}) e dicátions (1400 cm^{-1}) respectivamente.^[119] O modo Q_2 não aparece nos espectros do PT/Au, entretanto, o modo Q_1 é presente em todas as amostras sintetizadas e com intensidade maior do que v_2 , indicando que os filmes estão na forma oxidada e que essas espécies são apresentadas majoritariamente como cátions

radicalares e não como dications. Um resumo da posição das bandas do PT e suas atribuições, tanto nos espectros Raman como nos espectros de IV encontrados na literatura e os obtidos nesse trabalho, é mostrado na TABELA 3.

Comparando os espectros das reações de menor para maior tempo, é possível observar que, para o filme PT/Au-4,5-100 há três perfis de espectros (FIGURA 15A (a-c)) coletados em diferentes pontos da amostra, indicando as diferentes estruturas formadas nas primeiras 4,5 h de reação. No espectro apresentado na FIGURA 15A (a), há uma sobreposição de várias bandas características de oligômeros como bitiofeno e tertiofeno na região de $1560\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, que resultam em um espectro bastante alargado e pouco definido na região até 1250 cm^{-1} .^[120] Na FIGURA 15A (b) e FIGURA 15A (c), as bandas características de PT se tornam um pouco mais definidas e menos alargadas, indicando que o PT está sendo formado, entretanto apresenta ainda cadeias curtas e desestruturadas. Conforme o tempo de reação aumenta, os espectros ficam mais uniformes ao longo da amostra, cujo espectro representativo em cada tempo de reação é mostrado na FIGURA 15A (d-g). Com 20 h de reação (FIGURA 15A (g)), há o predomínio de estruturas de PT em todo o filme, exibindo a banda principal em 1457 cm^{-1} com média de largura de 30 cm^{-1} , cuja largura é típica para PT de acordo com a literatura.^[119]

TABELA 3 – POSIÇÃO DAS BANDAS DO PT E SUAS ATRIBUIÇÕES NOS ESPECTROS RAMAN E DE IV SEGUNDO A LITERATURA E O OBTIDO DO COMPOSTO PT/Au SINTETIZADO.

Bandas no Raman (cm^{-1})		Bandas no IV (cm^{-1})		Atribuições ^[91, 117-123]
PT (literatura)	PT/Au	PT (literatura)	PT/Au	
1495	1513	1490	1488	$\nu\text{ C}_\alpha = \text{C}_\beta$ (anti) no anel
1455	1457	1436	1437	$\nu\text{ C}_\alpha = \text{C}_\beta$ no anel
1420	1420	-	-	forma quinóide (cátion radicais)
1400	1400	1392	1392	forma quinóide (dications)
1360	1360	1350	1352	$\nu\text{ C}_\beta - \text{C}_{\beta'}$ no anel
1223	1220	1210	1209	$\nu\text{ C}_\alpha - \text{C}_{\alpha'}$
		1126	1132	$\nu\text{ C}_\beta - \text{H}$ no plano
1056	1056	1055	1048	$\delta\text{ C}_\beta - \text{H}$
1151	-			$\nu\text{ C}_\alpha - \text{C}_{\alpha'}$ (anti)
729	735	737	-	$\delta\text{ C-S-C}$ no anel
693	695			$\delta\text{ C-S-C}$ no anel
		3072	3077	$\nu\text{ C=C-H}$ do tiofeno
		2910	2923	CH_2 alifático
		2832	2851	CH_2 alifático

ν – estiramento; δ – deformação angular.

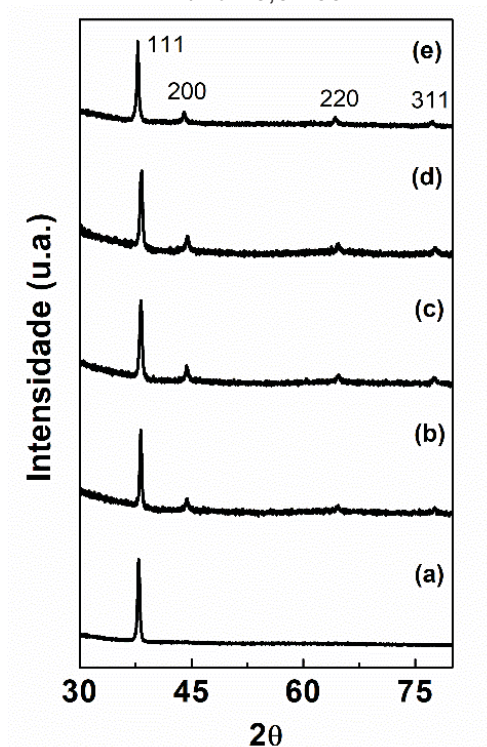
As análises de espectroscopia na região do infravermelho fornecem informações complementares com relação à estrutura do PT. O filme com menor tempo de reação (PT/Au-4,5-100) apresenta bandas pouco intensas na região de 2800-3200 cm^{-1} , endereçadas às vibrações C-H de estruturas alifáticas (2851 e 2923 cm^{-1}) e C=C-H do tiofeno (3077 cm^{-1}). A ocorrência de bandas relacionadas às ligações C-H alifáticas é normalmente observada durante a formação do PT, entretanto, as suas atribuições ainda não são muito bem esclarecidas, uma vez que envolve reações complexas de abertura do anel tiofênico.^[121] Na região de 1400-1800 cm^{-1} , existem algumas fracas bandas referentes às estruturas C-H e C=C, confirmando com os dados da espectroscopia Raman que nesse tempo de reação o PT produzido é constituído de cadeias curtas defeituosas.^[121, 123] Fazendo uma relação entre as intensidades das bandas relacionadas a C-H alifáticos (2923 cm^{-1}) e $\text{C}_{\beta}\text{-C}_{\beta'}$ do PT (1352 cm^{-1}) denominados aqui como I_a/I_b , temos uma relação praticamente linear, cujos valores são dispostos na TABELA 4. Os menores valores encontrados para os filmes com maiores tempos de reação revelam que esses filmes apresentam maior quantidade de ligações do tipo $\text{C}_{\beta}\text{-C}_{\beta'}$ do PT do que ligações de estruturas alifáticas, sugerindo assim um maior grau de polimerização. Do mesmo modo, os maiores valores de razão são relacionados aos filmes com curtos tempos de reação, indicando a presença majoritária de oligômeros e ligações alifáticas nesses filmes. A razão I_a/I_b não pode ser feita para a amostra PT/Au-4,5-100, porque seu espectro IV não apresentou banda em 1352 cm^{-1} . Entretanto, pode-se fazer uma razão similar entre a banda 2923 cm^{-1} e a banda próxima a 3077 cm^{-1} , denominada I_a/I_c , na qual se faz uma relação entre as ligações C-H de alifáticos e estruturas aromáticas do PT.^[121] Novamente, menores valores dessa razão estão relacionados às amostras com tempos de reação mais longos, exibindo maior quantidade de estruturas C=C-H, ou seja, um polímero com cadeias mais contínuas e aromáticas do que os filmes com menor tempo de reação, na qual provavelmente o grau de polimerização foi menor, rendendo um polímero com cadeias curtas, com porções alifáticas e defeituosas. Por fim, as bandas em 1048 e 1132 cm^{-1} são bandas relacionadas à deformação angular e estiramento $\text{C}_{\beta}\text{-H}$ no plano do anel aromático respectivamente, em 1209 cm^{-1} é o estiramento $\text{C}_{\alpha}\text{-C}_{\alpha'}$, em 1352 cm^{-1} é o estiramento $\text{C}_{\beta}\text{-C}_{\beta'}$ e em 1392 cm^{-1} refere-se a um estado bipolaron do PT dopado.^[91, 120] As bandas em aproximadamente 1437 e 1488 cm^{-1} correspondem ao estiramento C=C simétrico e antissimétrico do anel tiofênico respectivamente.^[119, 122]

TABELA 4 - RAZÃO DAS INTENSIDADES DAS BANDAS DOS ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS FILMES DE PT/Au VARIANDO-SE O TEMPO DE REAÇÃO E O VOLUME DE TIOFENO.

Filmes de PT/Au	I_a/I_b	I_a/I_c
PT/Au-4,5-100	---	3,16
PT/Au-8,5-100	0,790	3,83
PT/Au-12,5-100	0,180	1,29
PT/Au-16,5-100	0,032	0,52
PT/Au-20,0-100	0,026	0,84
PT/Au-20,0-25	13,78	3,21
PT/Au-20,0-50	0,160	1,15
PT/Au-20,0-100	0,026	0,84
PT/Au-20,0-200	0,062	0,58
PT/Au-20,0-400	0,050	0,44

A presença de ouro nos filmes sintetizados com diferentes tempos de reação pôde ser confirmada por difração de raios X de pó (FIGURA 16), na qual as amostras exibiram um pico principal de maior intensidade com distância interplanar $d=2,35 \text{ \AA}$ e outros picos menores com $d=2,04 \text{ \AA}$; $1,44 \text{ \AA}$ e $1,23 \text{ \AA}$ referente aos planos (111), (200), (220) e (311) do ouro com estrutura cúbica de face centrada (cfc), respectivamente.^[124]

FIGURA 16 - DIFRATOGRAMAS DOS FILMES COM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO, SENDO (a) PT/Au-4,5-100; (b) PT/Au-8,5-100; (c) PT/Au-12,5-100; (d) PT/Au-16,5-100 E (e) PT/Au-20,0-100.



FONTE: O próprio autor.

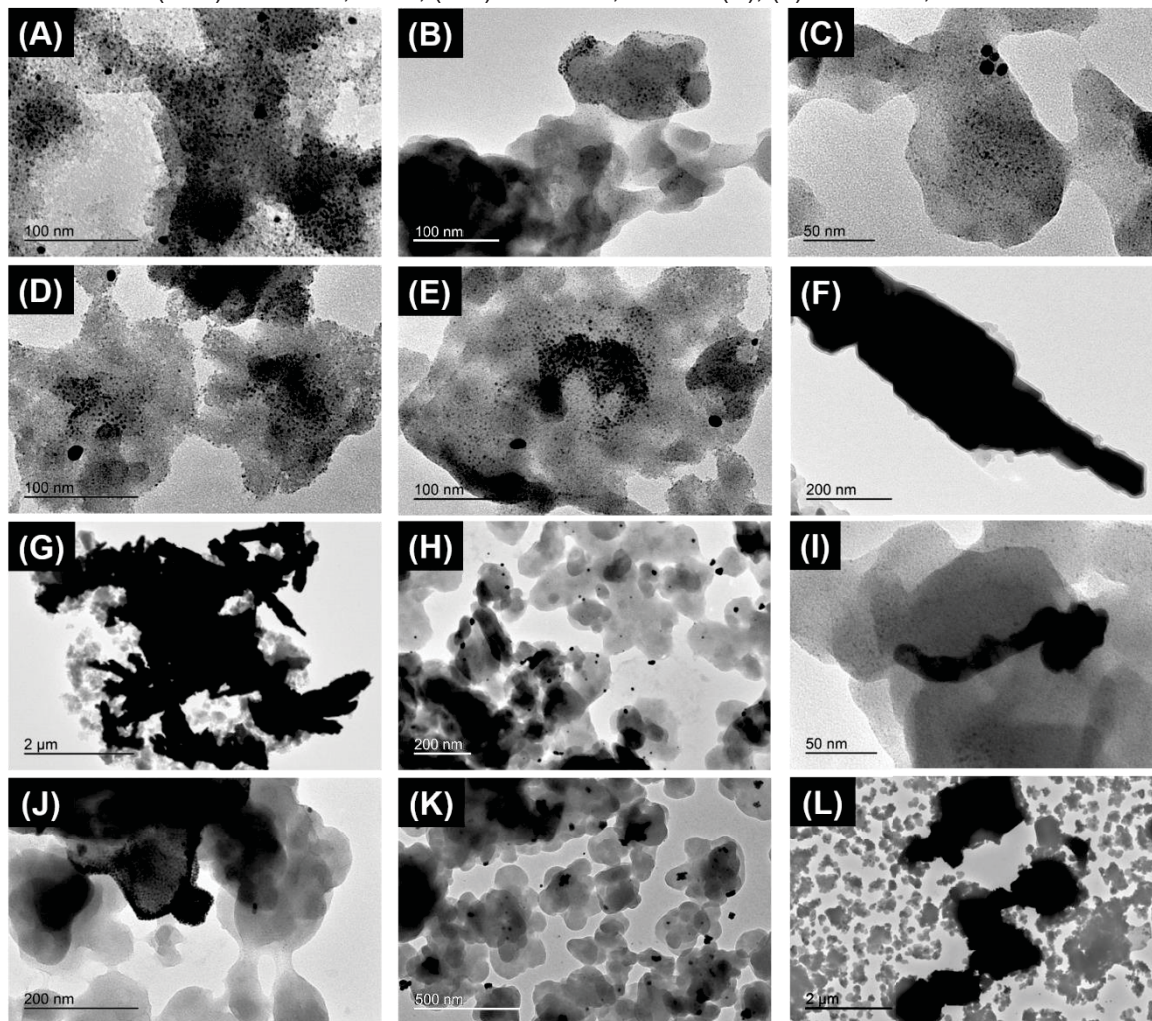
Fazendo uma razão da intensidade do pico (111) e (200) ($I_{(111)}/I_{(200)}$) e comparando com o difratograma padrão do ouro *bulk* (JCPDS 04-0784), temos os seguintes valores: 12,9; 3,2; 2,9; 2,7 e 3,1 para os filmes PT/Au-4,5-100; PT/Au-8,5-100; PT/Au-12,5-100; PT/Au-16,5-100 e PT/Au-20,0-100, respectivamente. Os valores encontrados nas amostras de PT/Au são maiores do que o esperado para o ouro *bulk* padrão (1,93), mostrando que o ouro cresce mantendo o plano menos energético (111) preferencialmente exposto.^[125]

Imagens de MET dos filmes de PT/Au em diferentes tempos de reação são mostradas na FIGURA 17 e a FIGURA 18 mostra a distribuição média de tamanho das NPs de ouro nos filmes de PT/Au, baseados nas imagens de MET, cuja contagem foi realizada considerando-se as partículas esféricas e medindo-se o diâmetro das partículas isoladas. Na FIGURA 19, tem-se as imagens de MEV, que foram coletadas utilizando dois detectores: o detector de elétrons secundários (representados pelas imagens à esquerda) e o detector de elétrons retroespalhados – *backscattering* (representados pelas imagens à direita). As imagens com *backscattering* nos ajudam a diferenciar os elementos na amostra com relação à sua densidade eletrônica, na qual elementos com alta densidade eletrônica (como o ouro) apresentam maior brilho na imagem. Desta forma, analisando as imagens de MET e MEV, foi possível notar que os filmes em geral são constituídos por uma massa de PT distribuída por todo o filme, com alguns aglomerados (placas de polímero) que aumentam em quantidade e tamanho com o tempo de reação, resultando em filmes mais espessos devido à maior quantidade de polímero aglomerado, corroborando com os dados de perfilometria.

Na amostra PT/Au-4,5-100 (FIGURA 17A e FIGURA 19A), tem-se a maioria das NPs de ouro com formato esférico, com tamanho médio de 2 nm (FIGURA 18A) distribuídas homogeneamente pela matriz polimérica e poucas partículas grandes. Com o avanço da reação, o PT continua sendo formado e originando novos núcleos de ouro, mas as NPs de ouro começam a aglomerar e crescer, formando grandes partículas de ouro (FIGURA 17 (B-E), FIGURA 19B e FIGURA 19C). Essas partículas maiores ficam cada vez mais frequentes com o tempo de reação, como pode ser observado na distribuição de tamanho das partículas, que mostram uma distribuição mais heterogênea e mais larga, com partículas em torno de 10 nm na FIGURA 18B e 20-30 nm na FIGURA 18C. Entretanto, devido à redução constante dos íons Au^{3+} durante toda a reação, há um outro perfil de distribuição de tamanho até 5 nm (FIGURA 18B) e até 10 nm (FIGURA 18C) nos filmes, indicando que há a presença concomitante de partículas de ouro pequenas. Então, o tempo prolongado de reação permite que as partículas de ouro cresçam e se aglomerem uma sobre as outras, produzindo estruturas tipo chapas e/ou folhas de ouro empilhadas com formas geométricas aleatórias, de tamanho na ordem de micrômetros, encapadas por uma

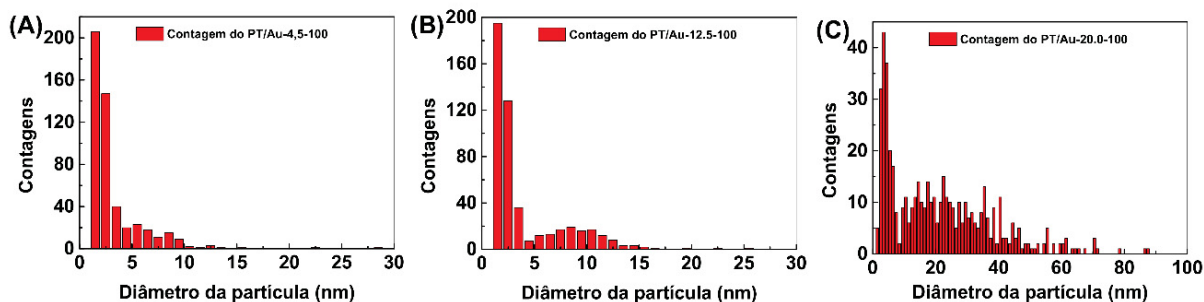
fina camada de polímero, ou envolvidas em uma grande massa polimérica como pode ser visto na FIGURA 17F, FIGURA 17G, FIGURA 19D e FIGURA 19E). Pode-se cogitar ainda que essas placas devem continuar crescendo até haver polímero suficiente para encapar toda a superfície e proteger todas as faces.

FIGURA 17 – IMAGENS DE MET DAS AMOSTRAS (A) PT/Au-4,5-100; (B) E (C) PT/Au-8,5-100; (D-G) PT/Au-12,5-100; (H-J) PT/Au-16,5-100 E (K); (L) PT/Au-20,0-100.



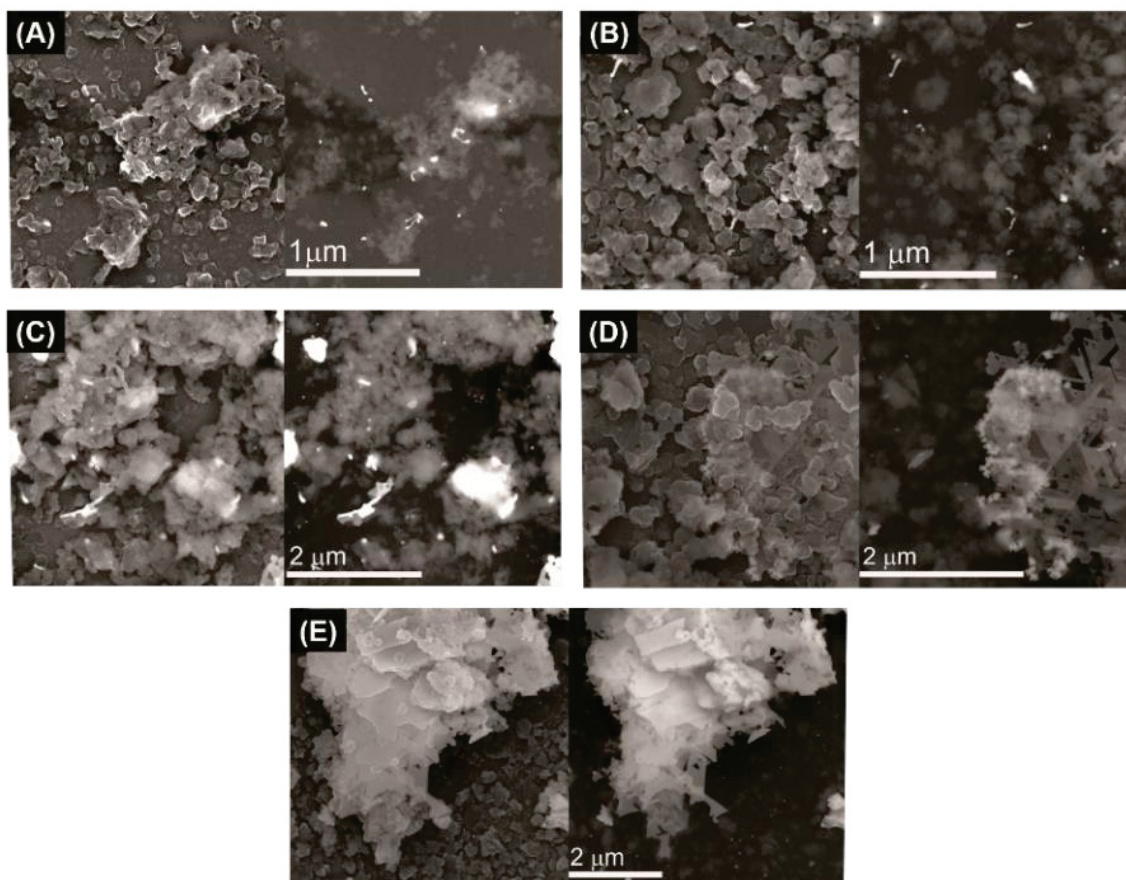
FONTE: O próprio autor.

FIGURA 18 – DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DAS PARTÍCULAS DE OURO NOS FILMES DE (A) PT/Au-4,5-100; (B) PT/Au-12,5-100; (C) PT/Au-20,0-100.



FONTE: O próprio autor.

FIGURA 19 - IMAGENS DE MEV (ESQUERDA) E MODO DE *BACKSCATTERING* (DIREITA) DAS AMOSTRAS (A) PT/Au-4,5-100; (B) PT/Au-8,5-100; (C) PT/Au-12,5-100; (D) PT/Au-16,5-100 E (E) PT/Au-20,0-100.

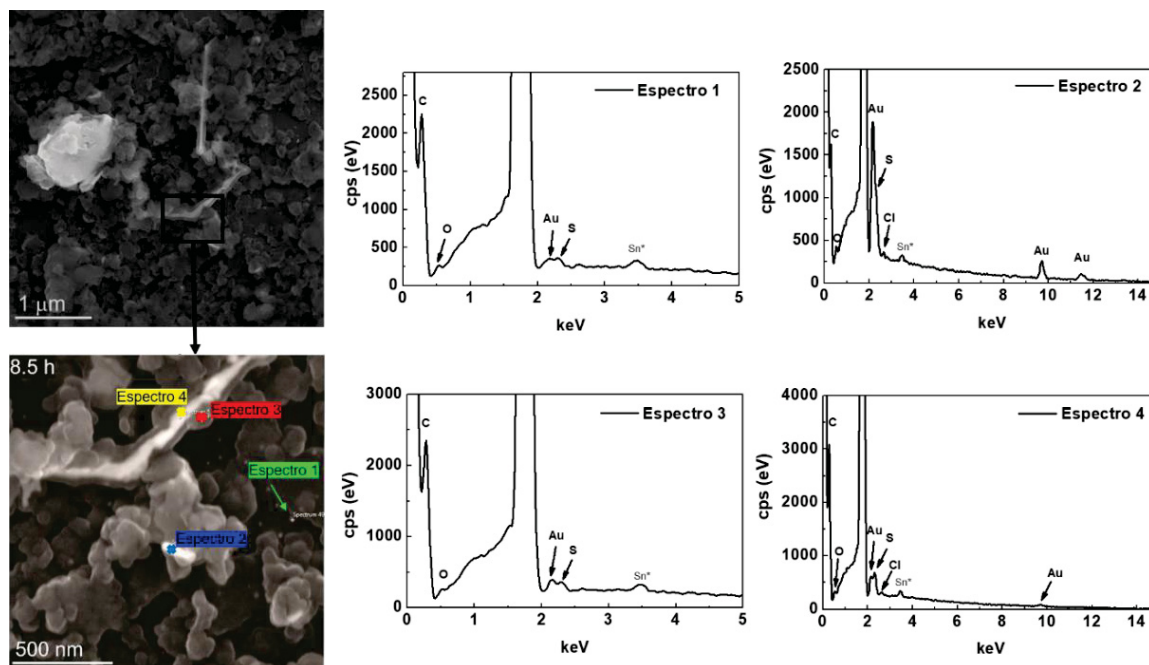


FONTE: O próprio autor.

Esse crescimento anisotrópico das partículas de ouro, evidenciado nas imagens de microscopia, não foi claramente observado nos espectros de absorção muito provavelmente devido às partículas de ouro não estarem isoladas e sim envoltas pela massa polimérica e também pelo fato delas estarem na forma de filme depositado sobre um substrato de quartzo, que pode interferir no espectro como discutido inicialmente. Entretanto, essas informações das imagens corroboram os dados de DRX mostrados anteriormente e reforça a ideia do processo de adsorção preferencial do PT em uma face do ouro. Sabe-se da literatura que átomos de enxofre e defeitos planares presentes em cadeias poliméricas apresentam uma adsorção preferencial dos planos (111) das partículas de ouro, exercendo um papel de proteção. Por outro lado, a face (110) e (100) ficam menos protegidas, induzindo assim um crescimento anisotrópico e orientado das partículas de ouro.^[116, 125] As informações de composição das amostras puderam ser confirmadas através da análise elementar por EDS coletados em diferentes regiões, como mostrado na FIGURA 20. Regiões e pontos de alto brilho correspondem às estruturas e NPs de ouro, respectivamente. Regiões de baixo brilho correspondem ao PT, visto pela

aparição do pico relacionado ao enxofre. Imagens complementares com análise pontual de EDS são dispostas no APÊNDICE I.

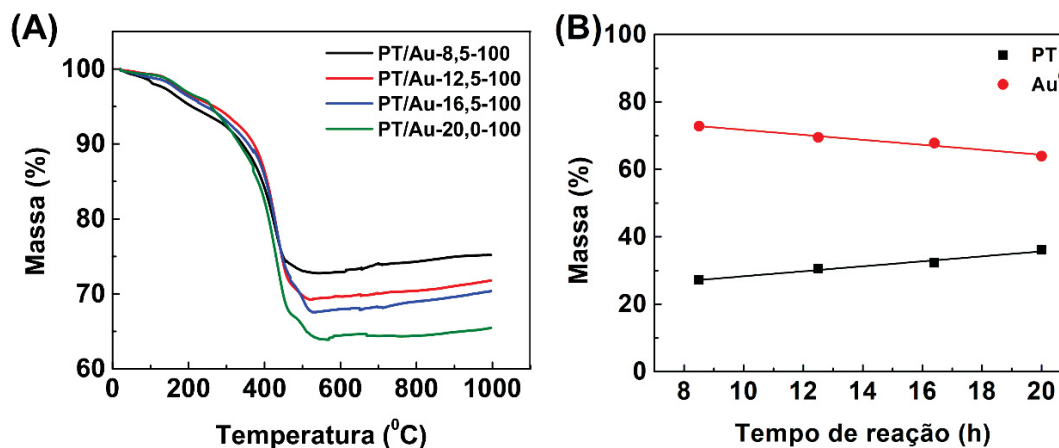
FIGURA 20 - EDS EM DIFERENTES PONTOS DA AMOSTRA PT/Au-8,5-100.



FONTE: O próprio autor.

Medidas de análises termogravimétricas dos filmes de PT/Au foram realizadas com aquecimento até 1000 °C, sob atmosfera oxidante (ar sintético), cujas curvas são mostradas na FIGURA 21A. A curva para a amostra PT/Au-4,5-100 não foi realizada devido à pouca quantidade de filme formado neste tempo de reação (4,5 h), inviabilizando a sua medida.

FIGURA 21 – (A) CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DOS FILMES DE PT/Au EM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO; (B) PROPORÇÃO PT: Au (%) NOS FILMES.



FONTE: O próprio autor.

Analisando as curvas termogravimétricas juntamente com as suas curvas derivadas (APÊNDICE I), existe um evento principal de perda de massa em aproximadamente 430 °C, relacionado à decomposição das cadeias laterais do PT, principalmente àquelas relacionadas a estruturas oxidadas do polímero.^[117, 126] Outro evento ocorre próximo a 505 °C, que fica mais evidente para os filmes de maior tempo de reação, podendo ser endereçado à decomposição de espécies neutras de PT, visto que o estado não oxidado do polímero é mais estável do que o estado oxidado.^[127] Assim, analisando o perfil da curva termogravimétrica dos filmes de PT/Au e considerando as outras caracterizações, pode-se inferir que em tempos mais curtos de reação tem-se um PT com pouca interação intermolecular (entre cadeias), constituído em sua maioria por porções oxidadas e cadeias alifáticas.^[127] Em tempos mais longos de reação há formação de PT neutro, que está presente em maior quantidade na amostra PT/Au-20,0-100, uma vez que o evento em 505 °C é claramente visto para esse filme. Além disso, a massa de resíduo no fim do aquecimento é gradualmente menor conforme o tempo de reação, indicando crescente perda de material carbonáceo devido a maior quantidade de polímero formado com o tempo de reação prolongado.

A estimativa da proporção em massa entre PT e o ouro (PT:Au) nos filmes foi calculada com base na massa de resíduo de cada filme (relacionado a ouro metálico) considerando a massa residual em aproximadamente 540 °C, obtendo-se os seguintes valores: 27:73 para o PT/Au-8,5-100; 30:70 para PT/Au-12,5-100; 32:68 para PT/Au-16,5-100 e 36:64 para PT/Au-20,0-100, como mostrado na FIGURA 21B. Apesar da análise termogravimétrica para o filme com tempo de reação de 4,5 h (PT/Au-4,5-100) não ter sido realizada como dito anteriormente, através da extrapolação da reta traçada para a quantidade de PT:Au mostrado na FIGURA 21B, foi possível estimar a porcentagem em massa para o filme de menor tempo, que apresentaria valor de PT:Au igual a 24:76.

Com base em alguns trabalhos da literatura que produziram NPs de ouro utilizando AuCl_4^- como precursor^[91, 116, 125, 128] e em todas as informações adquiridas por meio das diferentes caracterizações dos filmes de PT/Au com diferentes tempos de reação mostradas até o momento, podemos sugerir o seguinte mecanismo de reação: no primeiro momento, o complexo de íons ouro é reduzido lentamente pelo tiofeno, formando os primeiros núcleos de ouro metálico, que começam a crescer expondo preferencialmente o plano menos energético (111) à fim de diminuir a energia total de superfície (FIGURA 17A).^[116, 129] Ao mesmo tempo em que o complexo de ouro é reduzido, o tiofeno é oxidado e dessa forma inicia-se a polimerização para a formação de cadeias de PT. A anisotropia das partículas de ouro, observada nas amostras obtidas com longos tempo de reação, é semelhante ao observado em trabalhos anteriores por Lim et al.^[116] e Chen et al.^[125] Lim et al. observaram o crescimento anisotrópico das NPs de ouro devido a uma lenta redução

do HAuCl_4 pela polivinilpirrolidona (PVP), produzindo microplacas de ouro muito similares ao encontrado no presente trabalho, na qual ambas as faces superiores e inferiores eram envolvidas por planos (111), devido à adição preferencial de átomos extras nos planos mais energéticos (110) e (100). Chen et al.^[125] também reportaram a produção de microplacas de ouro, na qual a face (111) era preferencialmente exposta, devido a uma coordenação preferencial das polietilenoiminas (PEI) (estabilizantes) no plano (111). No presente trabalho, os átomos de S do tiofeno/oligômeros e do PT formado devem exercer um papel similar ao observado com os grupos do PEI na adsorção seletiva nos planos (111). Com o andamento da reação, existe uma concentração de íons AuCl_4^- ainda suficiente para continuar formando outros núcleos e/ou crescer os núcleos já existentes. Entretanto, considerando que a face (111) estará protegida, o crescimento preferencialmente ocorrerá nas faces menos protegidas (110) e (100), resultando assim em estruturas tipo placas de ouro ao final de 20 h de reação.^[116, 130, 131] Após o início da nucleação, é esperado que a agregação das primeiras NPs também ocorra em direção às faces mais energéticas, originando as estruturas anisotrópicas, como observado após 8,5 e 12,5 h de reação (FIGURA 17C, FIGURA 17I, FIGURA 19B e FIGURA 19C). Concomitantemente a todo esse processo, o tiofeno continua sendo oxidado e polimerizado, aumentando a quantidade de PT que se agrega ao redor do PT já formado anteriormente. Com 20 horas de reação, as microplacas de ouro empilhadas se tornam ainda maiores (FIGURA 17G e FIGURA 17L) e apresentam uma camada fina de polímero à sua volta, em detalhe na FIGURA 17F. Analisando essas estruturas de ouro encapadas com polímero, presume-se que, pelo fato do PT apresentar regiões de adsorção preferencial em determinados planos do ouro como discutido anteriormente, isso causa um empilhamento sucessivo entre camadas alternadas de PT e ouro, tornando as estruturas de ouro ainda maiores (FIGURA 19D e FIGURA 19E).

É importante salientar que a reação empregada nesse trabalho é realizada em meio acidificado com solução de HCl e que a presença de cloreto na solução favorece o crescimento bidimensional de partículas de ouro. Mesmo tendo em vista que o Cl^- apresenta menor afinidade com o íons ouro, devido às diferenças de dureza e moleza desses dois elementos,^[125, 130] os haletos têm a capacidade de promover algumas mudanças na estrutura eletrônica do ouro por meio de interações entre haleto-metal, que colabora para o crescimento anisotrópico.^[132, 133] A influência do meio confinado (interface L-L) na qual a reação ocorre não pode ser descartada, porque provavelmente isso pode estar contribuindo para a ocorrência de estruturas micrométricas, como as placas de ouro, vistas na FIGURA 17F, FIGURA 17G, FIGURA 17L, FIGURA 19D e FIGURA 19E.

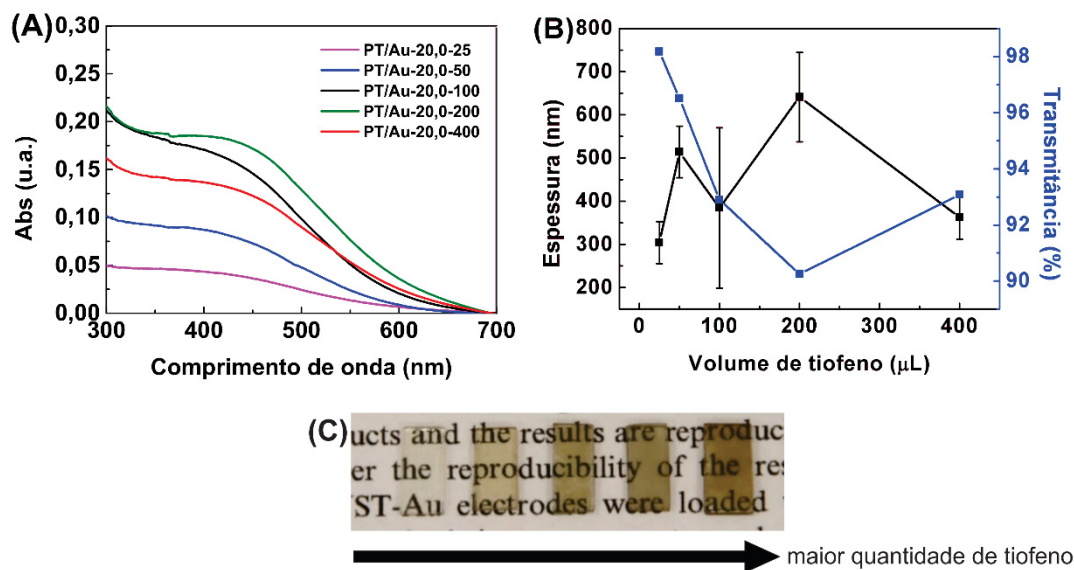
A síntese de NPs metálicas é bastante minuciosa e exige um cuidado rigoroso para a obtenção de partículas com formas e tamanhos controlados. Alguns fatores e

condições de síntese como temperatura, concentração dos precursores metálicos, pH, uso de surfactantes e *templates*, entre outros interferem diretamente no tamanho e na forma das NPs.^[124, 134, 135] O uso de polímeros como passivantes tem sido uma forte estratégia para o controle da morfologia das NPs, no qual sua concentração na síntese exerce um papel decisivo para o resultado desejado.^[63]

Tendo em vista o controle da morfologia das NPs de ouro, um novo conjunto de amostras foi preparado, onde variou-se a quantidade de tiofeno adicionado na síntese e fixou-se o tempo de reação de 20 h. Desse experimento, observou-se que altas concentrações de tiofeno favoreceram tanto o crescimento das NPs de ouro como a aglomeração do polímero, tornando os filmes mais espessos e menos transparentes (FIGURA 22), devido à maior quantidade de polímero formado e à presença de estruturas grandes de ouro. Constatou-se também que em grandes volumes de tiofeno (>100 µL) a quantidade de pó que se formou junto com o filme foi maior. Esse fato sugere, portanto, que em situações excedentes de concentração de tiofeno, há formação de uma grande quantidade de polímero no filme, que tende a aglomerar-se e precipitar na forma de pó devido à saturação da interface do sistema bifásico. Zhai e McCullough reportaram que um aumento da concentração do monômero provoca a agregação do polímero e isso contribui para a fusão e crescimento das NPs de ouro, resultando em grandes estruturas hexagonais planares; por outro lado, baixas concentrações são suficientes para estabilizar as NPs formadas inicialmente, na qual permanecem pequenas e uniformemente distribuídas pelo polímero.^[114]

Os espectros UV-Vis, a relação entre espessura e transmitância e imagens digitais dos filmes com diferentes quantidades de tiofeno são mostrados na FIGURA 22A, FIGURA 22B e FIGURA 22C, respectivamente, visto que as medidas dos filmes PT/Au-20,0-100, PT/Au-20,0-200 e PT/Au-20,0-400 são dos filmes lavados, cujo processo de limpeza foi descrito anteriormente. Na FIGURA 22A, os perfis dos espectros dos filmes mostram uma banda larga que absorve entre 350 e 600 nm, que aumenta a intensidade com a quantidade de tiofeno até o filme PT/Au-20,0-200. No filme PT/Au-20,0-400 a absorbância diminuiu, devido à menor quantidade de PT presente no filme, uma vez que grande quantidade do polímero precipitou na forma de pó e foi removido na limpeza. Com relação à transparência e espessura dos filmes, o aumento da quantidade de tiofeno nas amostras tornou os filmes mais escuros e espessos (FIGURA 22B e FIGURA 22C), entretanto, notou-se que após o processo de lavagem, os filmes mais concentrados apresentaram menor espessura e maior transmitância comparado aos respectivos filmes sem a lavagem, como pode ser visto para a amostra PT/Au-20,0-100 na FIGURA 14B e FIGURA 22B, devido à dispersão e remoção do pó e dos aglomerados durante a limpeza.

FIGURA 22 – (A) ESPECTRO DE ABSORÇÃO UV-VIS, (B) MEDIDAS DE PERFILOMETRIA E TRANSMITÂNCIA EM 525 nm E (C) IMAGEM DIGITAL DOS FILMES PT/Au-20,0-25, PT/Au-20,0-50, PT/Au-20,0-100, PT/Au-20,0-200 E PT/Au-20,0-400, DA ESQUERDA PARA A DIREITA.



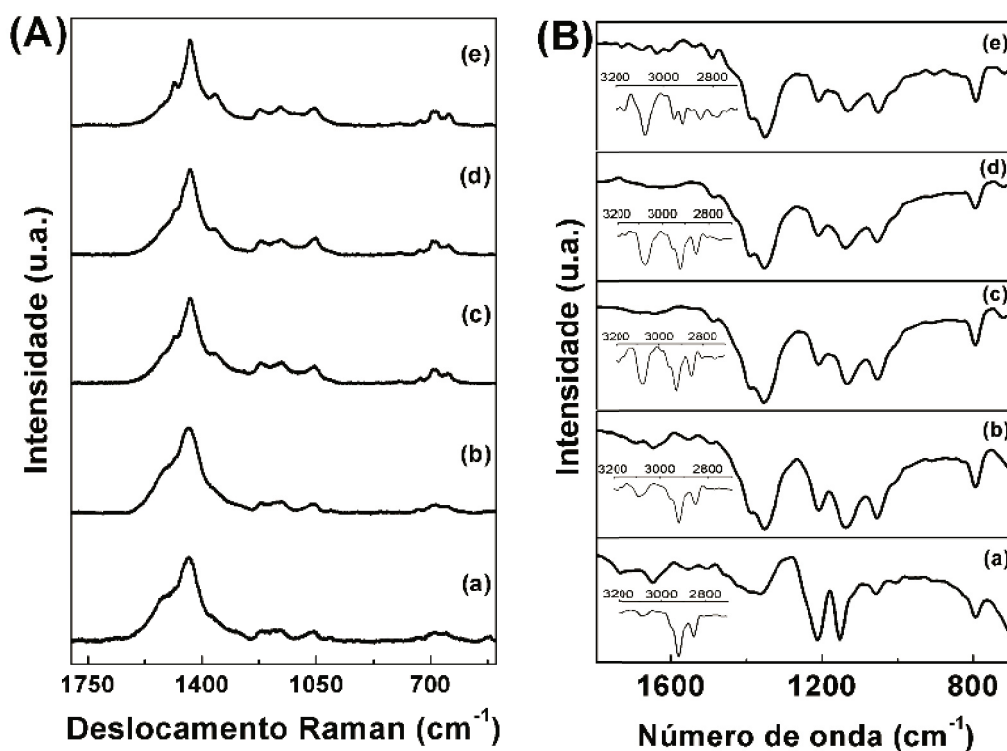
FONTE: O próprio autor.

O aumento da intensidade das bandas está relacionado diretamente com a espessura do filme e quantidade de PT, contudo, apesar da maior quantidade de polímero formado, isso não acarretou em maior conjugação ou tamanho de cadeia, como mostram os espectros Raman (FIGURA 23A) e de IV (FIGURA 23B). Os espectros Raman desses filmes revelaram basicamente as mesmas bandas já discutidas nas amostras anteriores, preparadas com diferentes tempos de reação. As bandas características de defeitos ou porções torcidas das cadeias continuam presentes em todos os filmes e conforme é aumentado a quantidade de tiofeno adicionado na reação, algumas bandas típicas de PT, como a banda ν_3 e ν_2 e o defeito próximo a 1485 cm^{-1} , ficam menos alargadas e mais definidas, como pode ser visto na FIGURA 23A (e). Isso infere que o PT vai sendo formado com cadeias maiores e mais conjugado. Em todos os filmes, observou-se que o modo Q_1 (associado ao estado dopado do PT) se apresenta novamente com maior intensidade em relação a ν_2 , e fica mais intensa para os filmes com maior quantidade de tiofeno, indicando então que os segmentos da cadeia do PT estão mais oxidados nessas amostras, provavelmente devido à maior quantidade de ouro presente no filme e também pelo fato de grande parte do polímero produzido precipitar na forma de pó, restando somente um polímero mais oxidado na forma de filme.

Analisando agora os espectros de IV (FIGURA 23B), observa-se que, assim como nos espectros Raman os filmes com maior quantidade de tiofeno apresentam as bandas mais definidas, na qual é possível observar um aumento significativo das bandas relacionadas ao PT (na faixa de $1400\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$) e das vibrações do tiofeno ($\approx 3077\text{ cm}^{-1}$).

¹⁾[121] nas amostras com até 100 µL de tiofeno adicionado. O espectro do filme PT/Au-20,0-25 assemelha-se com o filme PT/Au-4,5-100, cujas bandas que mais se evidenciam são as referentes às ligações C-H alifáticos (2851 e 2923 cm⁻¹) e as menos evidentes são as bandas referentes à C_β-C_β e C=C-H do PT (1350 e 3077 cm⁻¹), indicando que em baixas quantidades de tiofeno, um PT com cadeias longas e bem conjugadas não consegue ser formado. Fazendo-se as mesmas relações das bandas I_a/I_b e I_a/I_c realizadas para os filmes com diferentes tempos de reação, temos os valores que são apresentados na TABELA 4. Novamente, os valores de razão são maiores para os filmes com menor quantidade de tiofeno, diminuindo o valor conforme o aumento do volume de tiofeno, refletindo as cadeias maiores do PT nessas condições.

FIGURA 23 – (A) ESPECTROS RAMAN E (B) DE IV DAS AMOSTRAS (a) PT/Au-20,0-25; (b) PT/Au-20,0-50; (c) PT/Au-20,0-100; (d) PT/Au-20,0-200; (e) PT/Au-20,0-400.

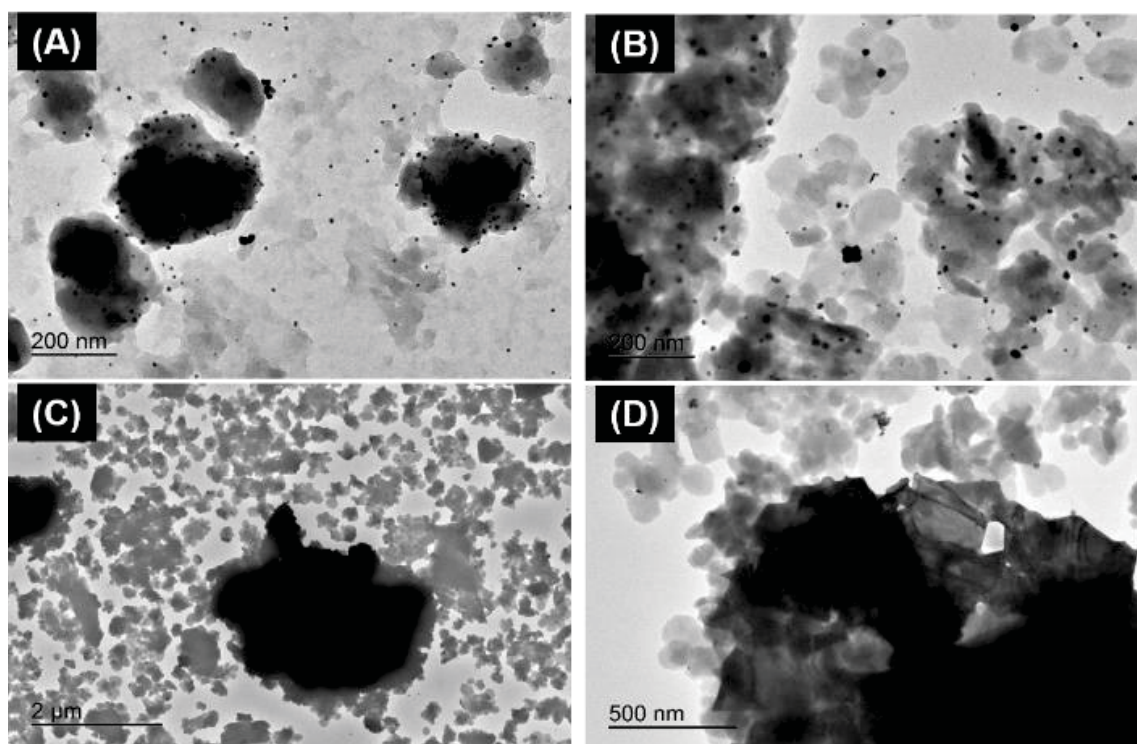


FONTE: O próprio autor.

A FIGURA 24 mostra as imagens de MET e a FIGURA 25A e FIGURA 25B mostra a distribuição média das NPs de ouro dos filmes PT/Au-20,0-25 e PT/Au-20,0-50. A FIGURA 26 apresenta as imagens de MEV, com detector de elétrons secundários (à esquerda) e detector de elétrons retroespalhados (à direita) e distribuição de tamanho das partículas de ouro dos filmes de PT/Au com diferentes quantidades de tiofeno. O filme com menor quantidade de tiofeno (PT/Au-20,0-25) é bem fino, com NPs de ouro esféricas distribuídas pela matriz polimérica (FIGURA 24A e FIGURA 26A). Se for feita uma

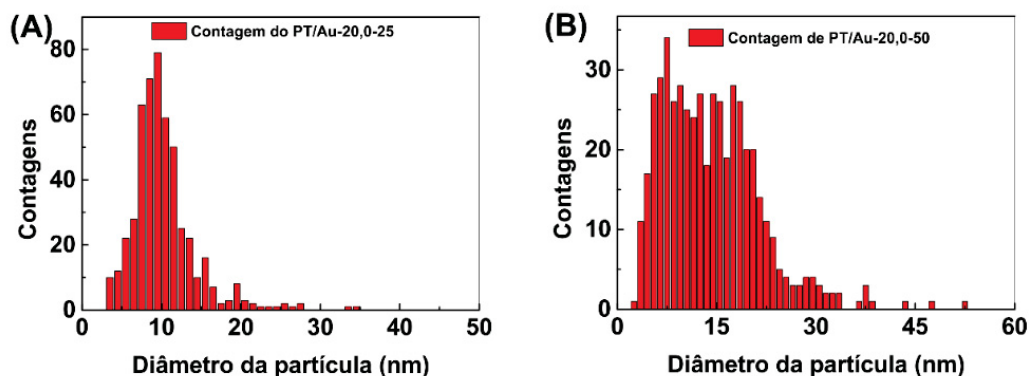
comparação entre os filmes PT/Au-20,0-25 e PT/Au-4,5-100, o primeiro é menos decorado com NPs de ouro, ou seja, exibe menor quantidade de NPs dispersas pela matriz polimérica e de tamanho maior, em torno de 10 nm (FIGURA 25A). Isso deve ocorrer provavelmente pelo tempo estendido da reação (20,0 h), que proporcionou condições favoráveis para o crescimento das NPs; por outro lado, se aplicado um tempo menor que 20,0 h, em baixas concentrações de tiofeno (25 μ L) não é possível obter um filme na interface L-L.

FIGURA 24 – IMAGENS DE MET DAS AMOSTRAS (A) PT/Au-20,0-25; (B) PT/Au-20,0-50 E (C) E (D) PT/Au-20,0-100. O DETALHE DA ESTRUTURA DE OURO EM (D) TAMBÉM SÃO FREQUENTEMENTE ENCONTRADAS NOS FILMES PT/Au-20,0-200 E PT/Au-20,0-400.



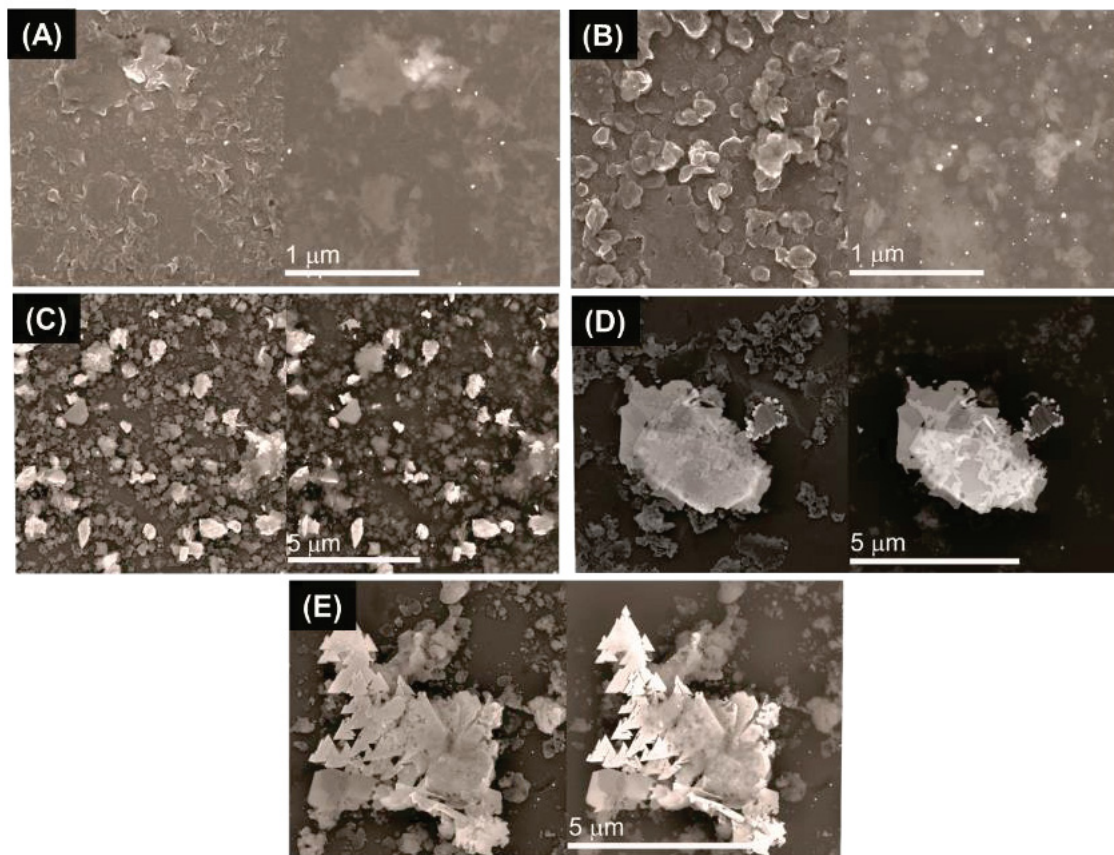
FONTE: O próprio autor.

FIGURA 25 – DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DAS PARTÍCULAS DE OURO NOS FILMES DE (F) PT/Au-20,0-25 E (G) PT/Au-20,0-50.



FONTE: O próprio autor.

FIGURA 26 – IMAGENS DE MEV (ESQUERDA) E MODO DE *BACKSCATTERING* (DIREITA) DAS AMOSTRAS (A) PT/Au-20,0-25; (B) PT/Au-20,0-50; (C) PT/Au-20,0-100; (D) PT/Au-20,0-200 E (E) PT/Au-20,0-400.



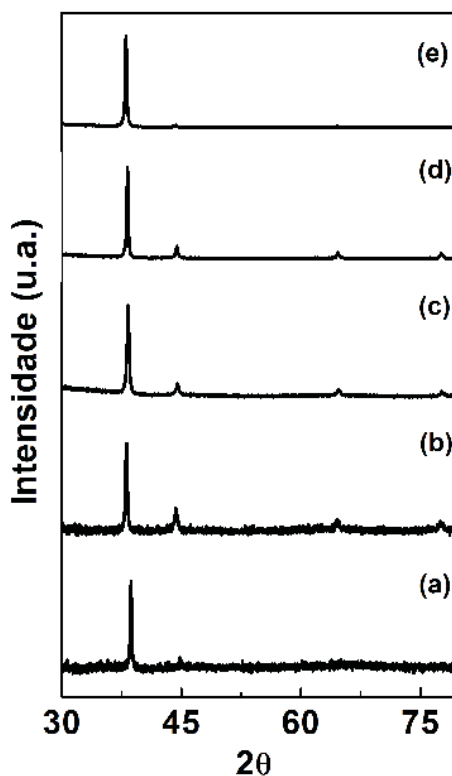
FONTE: O próprio autor.

Outro fato é que, o longo tempo de reação não resultou em uma distribuição de tamanho muito variada como observado para os outros filmes com esse tempo, provavelmente porque essa quantidade de tiofeno se esgotou no decorrer da reação, diminuindo a produção de novos núcleos de ouro. Com volumes maiores de tiofeno (50 μL), as partículas de ouro se tornam ainda maiores (FIGURA 24B), com uma distribuição de tamanho de partícula bem variada em torno de 3 a 40 nm (FIGURA 25B), mostrando que essa quantidade de monômero ainda mantém a formação de núcleos de ouro ao longo de 20,0 h, permitindo agregação e crescimento das NPs de ouro. Em consequência, aumenta-se também a quantidade de polímero no filme que tende a agregar, como pode ser observado na FIGURA 26B, deixando o filme mais rugoso e espesso. Aumentando-se cada vez mais a quantidade de tiofeno no sistema, esse efeito fica ainda mais pronunciado, como pode ser observado nas sequências das imagens da FIGURA 24 e FIGURA 26, na qual a amostra PT/Au-20,0-100, representadas pela FIGURA 24C e FIGURA 26C, e também vistos na FIGURA 17L e FIGURA 19E mostram a aglomeração do PT e ocorrência de estruturas grandes de ouro; finalmente na amostra PT/Au-20,0-400 (400 μL

de tiofeno), observou-se um filme bastante heterogêneo, com o polímero aglomerado e as partículas de ouro de tamanho e forma variados. Esse comportamento indica que o aumento da concentração de tiofeno provocou a formação de uma maior quantidade de núcleos de ouro, que favoreceram e aceleraram o crescimento de estruturas geométricas bidimensionais, como mostrado na FIGURA 24D, FIGURA 26D e FIGURA 26E. Além disso, como a síntese do filme é uma reação redox lenta entre o tiofeno e íons Au^{3+} , o tempo estendido da reação leva a um crescimento adicional das partículas de ouro, que resultam em amostras com alta proporção entre Au:PT em amostras com grandes quantidades de tiofeno.

Análises de DRX para esses filmes estão na FIGURA 27. Novamente as NPs de ouro exibem a estrutura cúbico de face centrada e os dados de DRX corroboram com as informações obtidas pelo MET e MEV, confirmando que altas quantidades de tiofeno na reação não suprimem o crescimento, mas colabora com o aumento do tamanho da partícula de ouro.

FIGURA 27 – DIGRATOGRAMAS DOS FILMES COM DIFERENTES VOLUMES DE TIOFENO, SENDO (a) PT/Au-20,0-25; (b) PT/Au-20,0-50; (c) PT/Au-20,0-100; (e) PT/Au-20,0-200; (e) PT/Au-20,0-400.



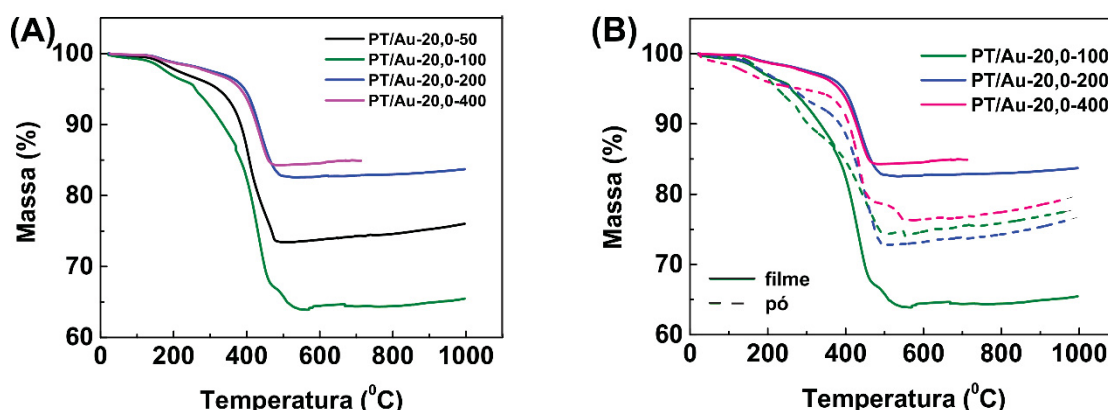
FONTE: O próprio autor.

A razão entre os picos dos planos (111) e (200) ($I_{(111)}/I_{(200)}$) resultam em valores iguais a 3,2; 2,5; 6,1 e 18,7 para os filmes PT/Au-20,0-25; PT/Au-20,0-50; PT/Au-20,0-200

e PT/Au-20,0-400, respectivamente, onde a razão da amostra PT/Au-20,0-100 é a mesma da FIGURA 16 (e), igual a 3,1. Nota-se que o valor da razão aumenta com o aumento da quantidade de tiofeno, indicando o crescimento preferencial e a exposição do plano (111) das partículas de ouro. O motivo pelo qual ocorre o crescimento anisotrópico é o mesmo do discutido anteriormente nos experimentos de tempo de reação, entretanto acredita-se que nesse caso, como há um aumento da quantidade de tiofeno e consequentemente um aumento da quantidade de PT formado, a ocorrência da adsorção preferencial do polímero sobre as partículas de ouro é ainda mais facilitada, provocando o crescimento direcionado.

Na FIGURA 28A têm-se as curvas de TG dos filmes de PT/Au com diferentes quantidades de tiofeno.

FIGURA 28 - (A) CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DOS FILMES DE PT/Au COM DIFERENTES VOLUMES DE TIOFENO; (B) COMPARAÇÃO ENTRE AS CURVAS DE TG DO O PÓ E DO FILME PRODUZIDOS EM DIFERENTES SÍNTESES.



FONTE: O próprio autor.

Como esperado, maiores quantidades de tiofeno adicionado no sistema produzem filmes com maior quantidade de polímero. Entretanto, essa relação não é linear para as amostras obtidas com quantidades de tiofeno superiores a 100 µL, porque houve a precipitação de PT no meio reacional, que diminuiu consequentemente a quantidade de polímero no filme. Além disso, a perda de massa é menor para as amostras com maior quantidade de tiofeno devido à presença majoritária de partículas grandes de ouro nesses filmes, que refletem uma menor proporção em massa de PT: Au. Esse fato pode ser melhor esclarecido na FIGURA 28B, na qual é mostrado as curvas termogravimétricas do pó e do filme formados nas sínteses realizadas com 100, 200 e 400 µL de tiofeno respectivamente. Nas sínteses com 200 µL e 400 µL de tiofeno (PT/Au-20,0-200 e PT/Au-20,0-400, respectivamente) o evento correspondente à decomposição do PT (≈ 430 °C) foi mais acentuado no pó do que no filme, indicando que a quantidade de polímero presente no pó é maior. Já na síntese com 100 µL de tiofeno, o fato contrário ocorre, na qual o filme

apresenta maior perda de massa em relação ao pó, ou seja, a grande quantidade de PT formado está principalmente na forma de filme, visto também na FIGURA 21A, na qual essa amostra é comparada com os filmes em diferentes tempos de reação. Todos esses fatos inferem, então, que há um aumento gradativo de filme de PT na interface L-L e em condições onde se atinge sua saturação (quantidades maiores que 100 μ L de tiofeno) ocorre a precipitação do polímero. As derivadas das curvas termogravimétricas dos filmes e do pó com diferentes quantidades de tiofeno podem ser vistas no APÊNDICE I, na qual é possível notar os eventos de menor proporção, como a perda de massa que ocorre em maiores temperaturas, sendo em torno de 487 e 505 °C para os filmes PT/Au-20,0-50 e PT/Au-20,0-100, respectivamente, relacionado à decomposição de cadeias mais longas, conjugadas e neutras. Nos filmes com maior quantidade de tiofeno, esse evento praticamente não aparece, indicando que o filme é composto basicamente por cadeias mais oxidadas, corroborando os dados da espectroscopia Raman. Entretanto, ao analisar as derivadas das curvas obtidas do pó, fica evidente que um evento aparece próximo a 540 °C, mostrando, portanto, que o polímero precipitado na forma de pó é constituído por cadeias neutras de maior comprimento, que são mais resistentes à decomposição térmica. Todas as curvas termogravimétricas foram realizadas até 1000 °C e para todas elas, o resíduo era apenas ouro metálico *bulk*, característica confirmada por medidas de difração de raios X, apresentada no APÊNDICE I.

Em resumo, os resultados obtidos indicaram que como esperado, a quantidade de tiofeno tem influência direta na quantidade de núcleos de ouro e monômeros radicais que serão formados, sendo que, quanto maior a quantidade de tiofeno, maior é a disposição para formar cadeias de PT e núcleos de ouro. Por isso, altas concentrações de tiofeno produziram filmes com partículas de ouro grandes e uma grande quantidade de PT. Com relação ao mecanismo discutido anteriormente, acrescenta-se nesse caso que em condições de altas concentrações de tiofeno, a cinética para todo o processo é acelerada, acelerando então a formação de PT e grandes partículas de ouro. Além disso, considerando que o processo de crescimento das NPs de ouro é lento e progressivo, tempos longos de reação contribuem ainda mais para a obtenção de partículas grandes, como observado para a amostra PT/Au-20,0-25, que mesmo com pouca quantidade de tiofeno, produziu partículas de ouro maiores do que a amostra PT/Au-4,5-100.

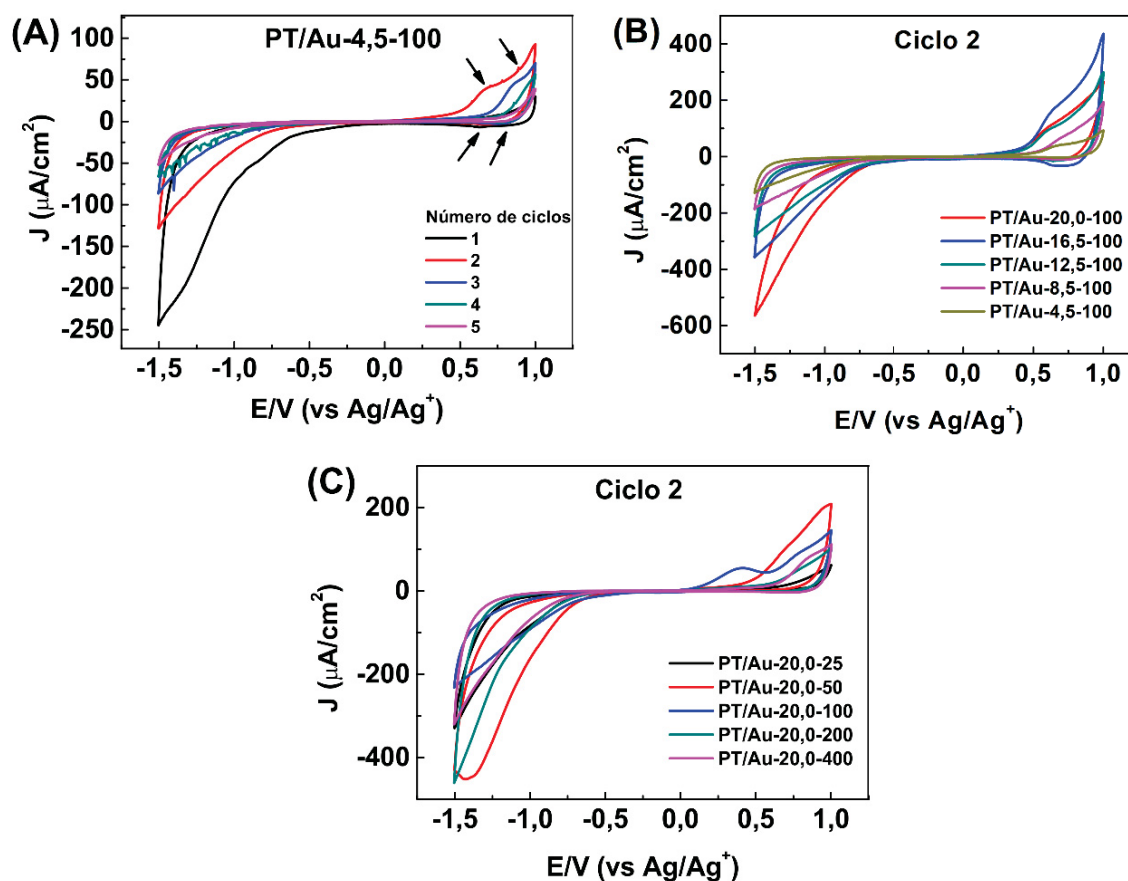
4.1.1 Estudos eletroquímicos

Os filmes de PT/Au foram caracterizados eletroquimicamente através de medidas de voltametria cíclica (VC) em dois meios diferentes: um em meio orgânico a fim de se obter informações sobre os processos redox do PT, e o outro em meio aquoso para os

processos redox das NPs de ouro. O meio orgânico é geralmente utilizado para os estudos eletroquímicos do PT, uma vez que esse polímero apresenta suscetibilidade ao ataque nucleofílico de solventes como a água, causando a sua rápida degradação ^[136] e também a hidrofobicidade do polímero pode comprometer a interação com a solução aquosa.^[137]

Em meio orgânico, foi utilizado como eletrólito LiClO_4 em acetonitrila seca e aplicada uma voltametria cíclica utilizando uma janela de potencial de -1,5 a 1,0 V, com varredura de 30 mV s^{-1} , durante 5 ciclos (FIGURA 29).

FIGURA 29 – (A) VOLTAMETRIA CÍCLICA DO FILME PT/Au-4,5-100; (B) COMPARAÇÃO DOS VOLTAMOGRAMAS REFERENTES AO CICLO 2 DOS FILMES COM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO; (C) COMPARAÇÃO DOS VOLTAMOGRAMAS REFERENTES AO CICLO 2 DOS FILMES COM DIFERENTES VOLUMES DE TIOFENO. CONDIÇÕES: 0.1 M LiClO_4 EM CH_3CN , -1,5 A 1,0 V (vs Ag/Ag^+), 30 mV s^{-1} .



FONTE: O próprio autor.

A FIGURA 29A mostra a VC do filme PT/Au-4,5-100 e o perfil de voltamograma nela representado, é basicamente o perfil de todos os outros filmes de PT/Au obtidos pela rota interfacial L-L (APÊNDICE I). A partir desse voltamograma, podem ser notados dois potenciais de oxidação: um mais pronunciado em 0,68 V e outro mais sutil em aproximadamente 0,9 V (setas indicadas na FIGURA 29A). O primeiro está relacionado ao polímero dopado, de cadeias mais longas e conjugadas; já o segundo pico de oxidação,

em maior potencial, está relacionado à oxidação das cadeias mais curtas e de menor alcance da conjugação do polímero.^[138] Os processos de redução correspondentes não são muito intensos mas aparecem em aproximadamente 0,6 e 0,8 V. Com relação aos processos de dopagem e desdopagem do PT, pode-se dizer que eles envolvem a compensação da carga através da difusão dos íons ClO_4^- entre o eletrólito e o polímero.^[139,140] No caso da dopagem (oxidação), a migração do ânion para dentro do polímero pode causar uma expansão volumétrica da sua estrutura, reportado por Tourillon e Garnier^[137], na qual observaram um aumento da espessura do filme de poli-3-metil-tiofeno após a dopagem. No estudo eletroquímico feito por Johansson et al.^[138] abordando PT substituídos, foi sugerido que regiões mais amorfas ou menos cristalinas do polímero seriam as mais suscetíveis à dopagem, ou seja, ocorreriam em valores menores de potencial, pois o estado amorfo poderia facilitar a difusão dos contra-íons. Entretanto, posteriormente nesse mesmo estudo e em outro trabalho relatado por Roncali et al.^[141] os autores constaram que as porções da cadeia do PT com maior conjugação e ordenamento conformacional, na verdade, são mais facilmente oxidados, devido à sua capacidade de conversão para a forma quinóide após a dopagem, ocorrendo assim em menores potenciais.^[138,141] Desse modo, acredita-se que os menores potenciais de oxidação vistos nos filmes podem estar relacionado à cadeias de maior tamanho, cuja conjugação estendida facilita a estabilização da cadeia oxidada.

Ainda na FIGURA 29A, comparando-se a densidade de corrente (J) entre os ciclos, nota-se que a J do pico de oxidação no segundo ciclo é maior do que no primeiro ciclo, e no pico de redução, a J é maior no primeiro ciclo do que no segundo. Esse comportamento pode estar relacionado com o fato do filme ser constituído por um PT já parcialmente oxidado, e que no momento do primeiro ciclo da VC, partindo-se do potencial de 0,0 V em direção a potenciais positivos, ocorre a oxidação daquelas porções de cadeia mais longas (pico de oxidação); quando volta para potenciais negativos, provoca a redução de todas as espécies oxidadas no filme, inclusive as que já estavam oxidadas inicialmente, permitindo desta forma que uma maior quantidade de espécies possa ser novamente oxidada em um novo ciclo, resultando em maior J para o pico de oxidação no segundo ciclo. Outra possível explicação também poderia ser feita com base nos efeitos de difusão na superfície do filme, uma vez que há a expansão do volume do polímero *bulk* sob processo de oxidação como dito anteriormente, e assim, o espaçamento das cadeias poderia facilitar a permeação do contra-íon através do polímero, resultando em maior J .

A partir do segundo ciclo, a J diminui gradativamente até o último ciclo e há o deslocamento dos potenciais de oxidação e redução para maiores valores de potencial. Esse deslocamento pode ser endereçado à desativação gradativa do PT no filme, primeiramente das cadeias mais ordenadas e de maior comprimento e depois das porções

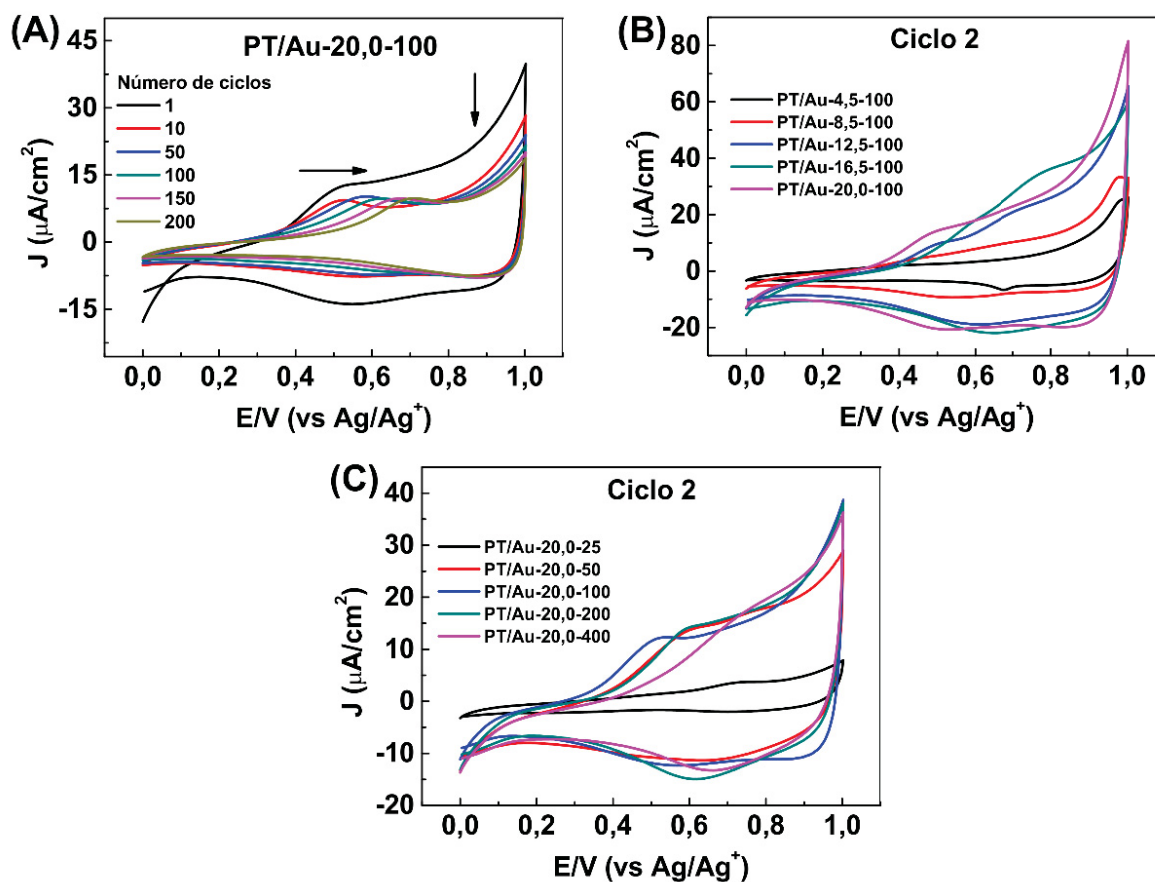
mais curtas. Segundo a literatura, o processo de desativação do PT está atrelado à decomposição das cadeias do polímero devido ao ataque nucleofílico das espécies do solvente, que substituem na posição α e β das unidades de tiofeno.^[136, 142] Não se pode descartar também os efeitos de difusão, onde o deslocamento para maiores potenciais pode ser atrelado à saturação da interface polímero/eletrólito, que dificulta a troca efetiva dos íons, necessitando assim de altos potenciais para ocorrer a oxidação e diminuindo também o sinal da corrente.

Analisando agora os voltamogramas dos filmes de PT/Au de diferentes tempos de reação (FIGURA 29B) e quantidades de tiofeno (FIGURA 29C), observa-se que a J aumenta a partir do filme PT/Au-4,5-100 para o PT/Au-20,0-100 e a partir do filme PT/Au-20,0-25 para o PT/Au-20,0-200. Esse fato está relacionado principalmente à quantidade de PT presente nos filmes, que aumenta proporcionalmente com o tempo de reação e a quantidade de monômero adicionado, exceto pelo filme PT/Au-20,0-400, no qual a densidade de corrente diminuiu, devido à menor quantidade de polímero formado na forma de filme sob condições de excesso de tiofeno, como já explicado. Os processos de redução são similares ao citado anteriormente, ocorrendo próximos a 0,8 e 0,6 V; e, sob potenciais negativos, ocorre a desativação do material.

Em vista dos efeitos de degradação dos filmes de PT/Au em potenciais negativos, outras medidas de VC foram realizadas, aplicando-se dessa vez uma janela de potencial entre 0,0 a 1,1 V (FIGURA 30), no intuito de alcançar apenas os potenciais redox e evitar a degradação do material^[142]. O perfil de voltamograma obtido nessa janela de potencial está representado na FIGURA 30A, o qual mostra o voltamograma do filme PT/Au-20,0-100. Dessa vez, observa-se um decaimento mais brando da J ao longo dos ciclos comparado aos voltamogramas obtidos em potenciais negativos, na qual os processos redox ainda podem ser vistos no ciclo de número 200, indicando maior estabilidade nessas condições. Esse mesmo perfil voltamétrico pode ser visto para as outras amostras (APÊNDICE I) nessa janela de potencial aplicado.

É possível notar também um deslocamento do potencial de oxidação para maiores valores (de 0,52 V para 0,71 V – indicado pela seta), que pode ser relacionado tanto aos efeitos difusionais como à perda de atividade eletroquímica das cadeias mais longas do PT (que ocorrem geralmente em potenciais menores), permanecendo ativas as porções mais curtas da cadeia, ocorrendo a oxidação em potenciais maiores. Analisando agora os voltamogramas dos filmes de PT/Au com tempos de reação diferentes (FIGURA 30B) e volumes de tiofeno diferentes (FIGURA 30C), os mesmos comportamentos discutidos anteriormente na FIGURA 29B e FIGURA 29C com relação aos valores de densidade de corrente são observados aqui: a J tende a aumentar para os filmes com tempo de reação mais longos e maior quantidade de tiofeno.

FIGURA 30 – (A) VOLTAMETRIA CÍCLICA DO FILME PT/Au-20,0-100; (B) COMPARAÇÃO DOS VOLTAMOGRAMAS REFERENTES AO CICLO 2 DOS FILMES COM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO; (C) COMPARAÇÃO DOS VOLTAMOGRAMAS REFERENTES AO CICLO 2 DOS FILMES COM DIFERENTES VOLUMES DE TIOFENO. CONDIÇÕES: 0.1 M LiClO₄ EM CH₃CN, 0,0 A 1,0 V (vs Ag/Ag⁺), 30 mV s⁻¹.



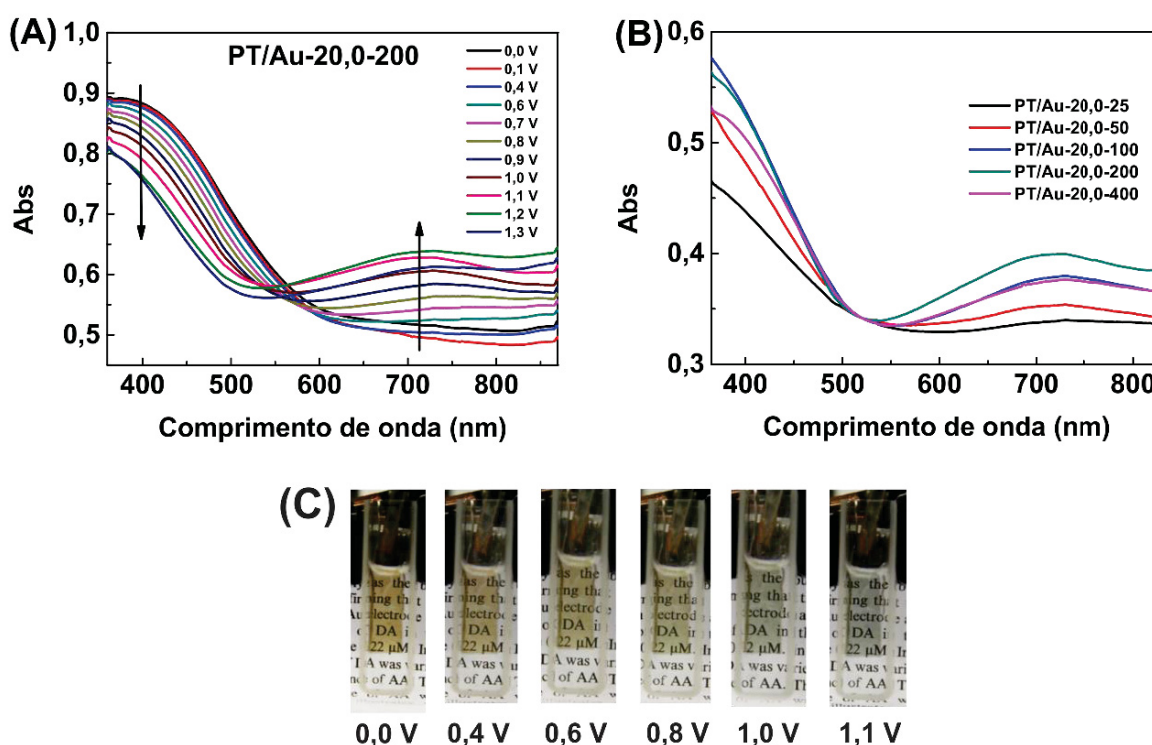
FONTE: O próprio autor.

Ainda, na FIGURA 30C, comparando a posição do maior pico anódico, há um deslocamento de maiores para menores potenciais conforme a quantidade de tiofeno aumenta, atingindo o menor potencial na amostra PT/Au-20,0-100, inferindo em maior quantidade de cadeias longas nessa amostra. A partir desse ponto, os filmes preparados com maior quantidade de tiofeno (PT/Au-20,0-200 e PT/Au-20,0-400) voltam a apresentar maiores valores de potencial anódico, reforçando a ideia de precipitação de PT na forma de pó devido ao excesso de monômero adicionado, e consequentemente saturação da interface do sistema durante a reação.

O PT apresenta uma cor avermelhada para o estado reduzido ou neutro e azulado para o estado oxidado, conferindo-lhe uma potencial aplicação como material eletrocromático.^[98] Deste modo, foram feitas medidas de espectroeletoquímica UV-Vis com os filmes de PT/Au, na qual potenciais fixos pré-estabelecidos foram aplicados durante um determinado tempo e após a estabilização da corrente foi obtido um espectro de absorção UV-Vis a cada potencial aplicado. A FIGURA 31A mostra a medida de

espectroeletróquímica UV-Vis do filme com maior absorção UV-Vis (PT/Au-20,0-200). Na FIGURA 31A, os espectros de absorção UV-Vis obtidos sob potenciais de 0,0 V até 0,6 V não apresentaram mudanças significativas entre si, exibindo apenas uma banda centrada em aproximadamente 405 nm, típicos do PT neutro ou reduzido. A partir de 0,6 V até 1,2 V, ocorre um aumento sucessivo na intensidade de absorção da banda em aproximadamente 710 nm e ao mesmo tempo diminuição da banda em 405 nm, que reflete na mudança de cor do filme de PT/Au, da cor marrom (forma reduzida) para azul (forma oxidada), como mostrado na FIGURA 31C, demonstrando então que a remoção dos elétrons da cadeia do PT é um processo gradativo.^[98]

FIGURA 31 – (A) MEDIDA DE ESPECTROELETRÓQUÍMICA UV-VIS DO FILME PT/Au-20,0-200; (B) ESPECTROS UV-VIS DOS FILMES PT/Au COM DIFERENTES VOLUMES DE TIOFENO, QUANDO APLICADO O POTENCIAL DE 1,2 V; (C) IMAGEM DIGITAL DE UM FILME PT/Au DO ESTADO REDUZIDO PARA O ESTADO OXIDADO (DA ESQUERDA PARA A DIREITA).



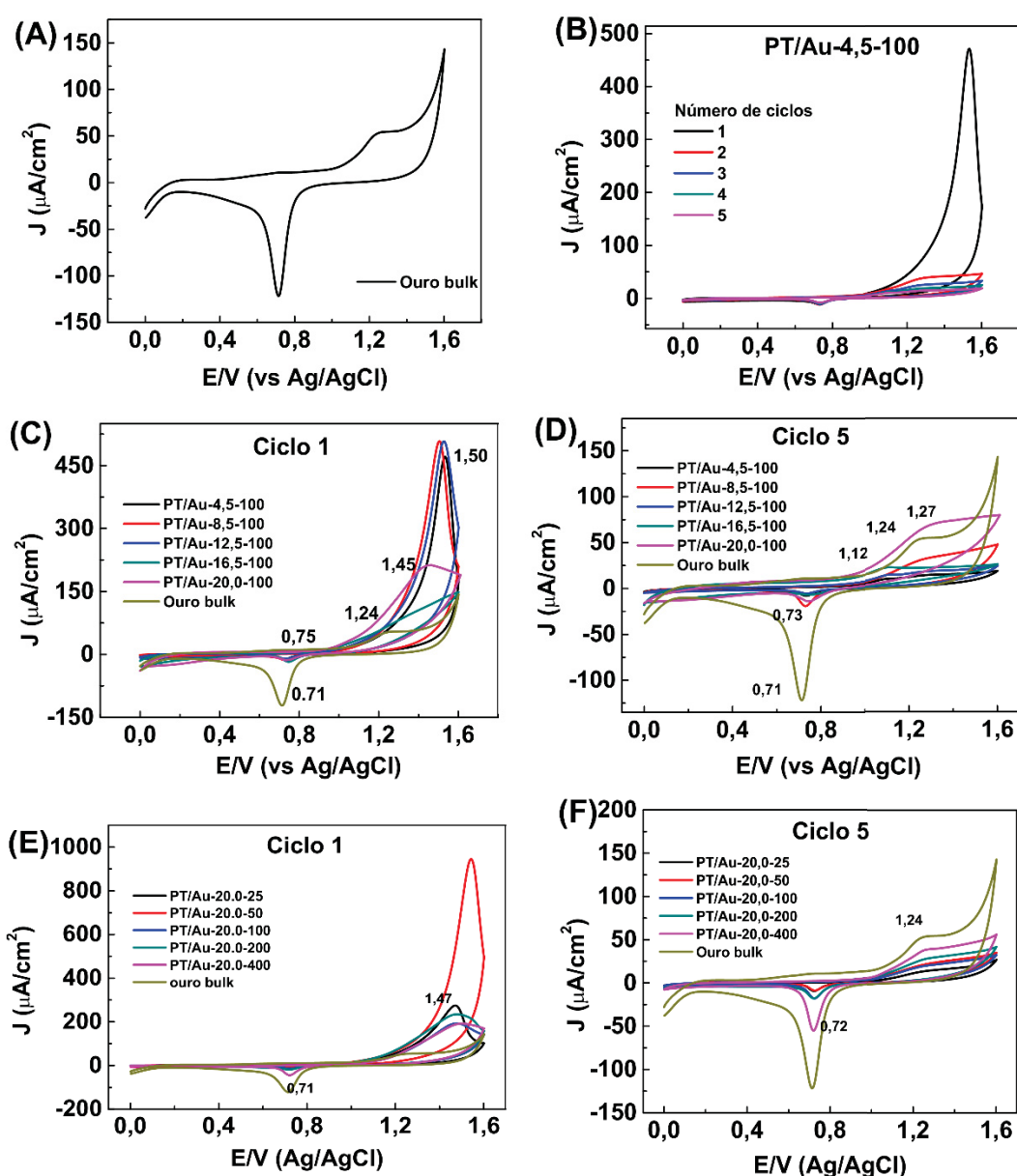
FONTE: O próprio autor.

Em potenciais acima de 1,2 V o filme começa a degradar, visto pela diminuição da absorbância quando aplicado 1,3 V, demonstrando assim que a tensão próximo de 1,2 V é a condição limite para se manter o estado de oxidação do material sem prejudicá-lo. Além disso, observou-se também uma diminuição crescente da corrente nesse potencial, evidenciando a degradação do polímero. Considerando que a propriedade eletrocromática desse material se deve ao PT, fez-se uma comparação entre os filmes de PT/Au com diferentes quantidades de tiofeno, no qual os espectros de UV-Vis obtidos sob a tensão de 1,1 V são mostrados na FIGURA 31B. O filme que apresentou maior intensidade de

absorção, ou seja, apresenta maior contraste de cor entre o estado reduzido e oxidado, foi o PT/Au-20,0-200.

A VC em meio aquoso foi realizada usando uma solução tampão aquosa de fostato, em pH 3,0, aplicando uma janela de potencial de 0,0 V até 1,6 V, com os filmes depositados sobre ITO. Os voltamogramas obtidos nessas condições são mostrados na FIGURA 32 e no APÊNDICE I.

FIGURA 32 – (A) VOLTAMETRIA CÍCLICA DO ELETRODO DE OURO *BULK*; (B) VOLTAMETRIA CÍCLICA DO FILME PT/Au-4,5-100; COMPARAÇÃO DOS VOLTAMOGRAMAS REFERENTES AO (C) CICLO 1 E (D) CICLO 5 DOS FILMES COM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO; COMPARAÇÃO DOS VOLTAMOGRAMAS REFERENTES AO (E) CICLO 1 E (F) CICLO 5 DOS FILMES COM DIFERENTES VOLUMES DE TIOFENO. CONDIÇÕES: 0.1 M SOLUÇÃO TAMPÃO FOSFATO, pH 3,0, 1,0 A 1,6 V (vs Ag/AgCl), 30 mV s⁻¹.



FONTE: O próprio autor.

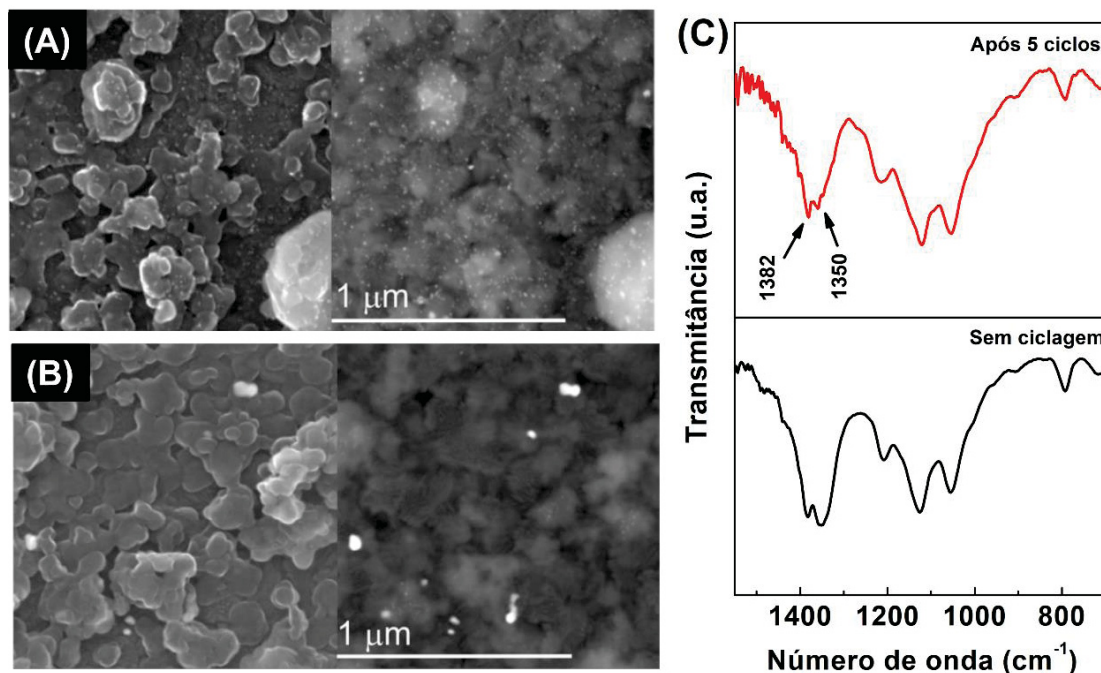
Primeiramente, para observar os processos característicos de oxidação e redução do ouro, foi realizada uma VC de um eletrodo de ouro *bulk* (FIGURA 32A), na qual foram observados os picos anódico e catódico em aproximadamente 1,25 V e 0,71 V, relacionados à reação de oxidação do ouro metálico formando óxido de ouro (Au_2O_3) e vice-versa.^[143, 144] A FIGURA 32B mostra o voltamograma do filme PT/Au-4,5-100, com processos de oxidação e de redução bem definidos em aproximadamente 1,50 V e 0,75 V, respectivamente, no qual é possível notar que a densidade de corrente (J) foi maior no primeiro ciclo e que o processo de oxidação é deslocado para maiores potenciais em relação aos potenciais observados na ciclagem do eletrodo de ouro *bulk*. Esse deslocamento pode ser entendido como a ação de proteção que o PT está proporcionando às NPs de ouro presentes no filme, confirmando a ideia de que as NPs estão envolvidas pelo polímero. Gavaerd et al.^[143] reportaram que NPs de ouro envolvidas por moléculas de dodecanotiol são menos propensas aos processos eletroquímicos para formação de óxidos de ouro, devido a um efeito de barreira hidrofóbica exercida pelo dodecanotiol, impedindo o acesso da água à superfície metálica e protegendo-a contra oxidação,^[143] então sugere-se que o poliotiofeno possa retardar a oxidação do ouro de maneira análoga.

A partir do 2º ciclo, a J diminui bruscamente e seguiu diminuindo gradativamente até o 5º ciclo, indicando a desativação do material. Esse comportamento já era esperado, uma vez que já no 1º ciclo o pico anódico foi bem maior do que o catódico, o que significa que o processo redox nesse filme é irreversível. Além disso, pôde-se observar que com o decorrer do número de ciclos, o pico anódico sofreu um deslocamento para menores valores de potencial, e ao final do 5º ciclo, exibiu um perfil de voltamograma muito parecido com o perfil do ouro *bulk* (FIGURA 32A). Isso pode ser explicado devido ao fato do PT degradar em potenciais acima de 1,1 V, acarretando na sua intensa degradação em valores maiores que esse, como o valor aplicado nesse caso de 1,6 V.^[136, 142] Dessa forma, com a destruição sucessiva do polímero a cada ciclo, as partículas de ouro ficam mais expostas e suscetíveis à agregação e oxidação, exibindo um comportamento típico de ouro *bulk* no último ciclo.

Na FIGURA 33 estão mostradas as imagens de MEV (FIGURA 33A e FIGURA 33B) e o espectro de FTIR (FIGURA 33C) da amostra PT/Au-12,5-100 antes e após a ciclagem em meio aquoso, respectivamente. Na microscopia eletrônica de varredura foi possível notar a exposição das NPs de ouro na superfície do filme após o 5º ciclo, principalmente ao analisarmos as imagens com modo *backscattering*, na qual os pontos mais brilhantes correspondentes às NPs de ouro ficam mais evidentes no filme após a ciclagem. Já nos espectros de IV, é possível observar que após a ciclagem ocorre uma diminuição na intensidade relativa da banda em 1350 cm^{-1} , correspondente ao estiramento $\text{C}_\beta\text{-C}_\beta$ do PT, e um aumento da banda em 1382 cm^{-1} , relacionado ao PT oxidado no estado

bipolarônico, ^[91] evidenciando portanto a oxidação e degradação do polímero nessas condições de VC.

FIGURA 33 – IMAGENS DE MEV COLETANDO ELÉTRONS SECUNDÁRIOS (ESQUERDA) E MODO DE *BACKSCATTERING* (DIREITA) DA AMOSTRA PT/Au-12,5-100 (A) APÓS 5 CICLOS DE VC E (B) SEM CICLAGEM; (C) ESPECTROS NA REGIÃO DO IV DA AMOSTRA PT/Au-12,5-100 APÓS 5 CICLOS DE VC E SEM CICLAGEM. CONDIÇÕES DA VC: 0,1 M SOLUÇÃO TAMPÃO DE FOSFATO, PH 3,0, DE 0,0 A 1,6 V (vs Ag/AgCl), 30 mV s⁻¹.



FONTE: O próprio autor.

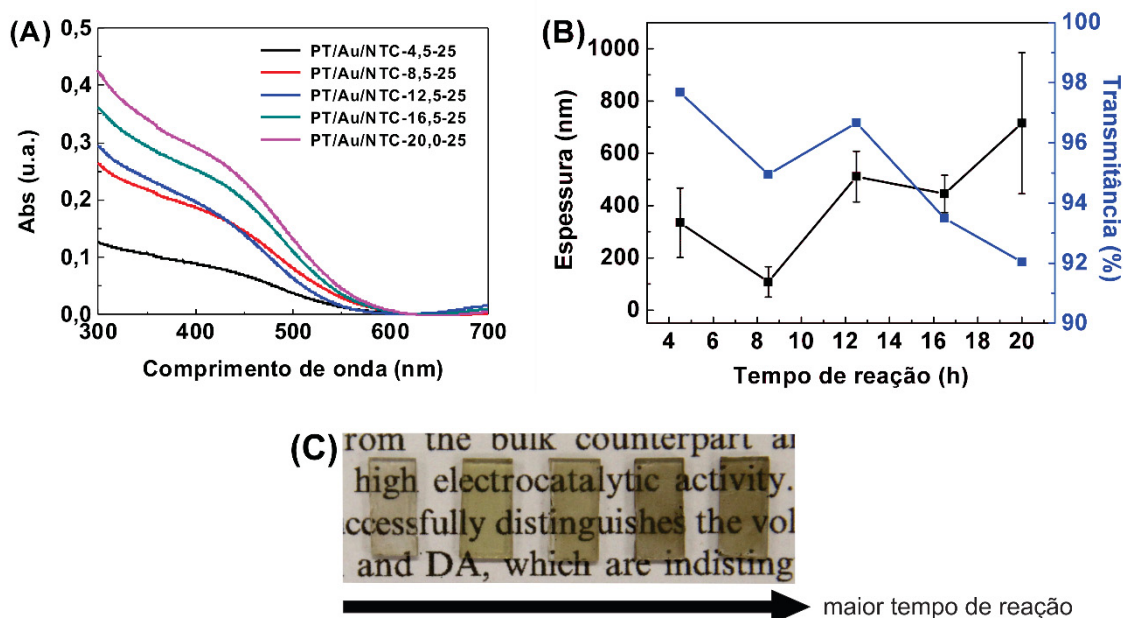
Comparando-se agora o 1º ciclo (FIGURA 32C) e o 5º ciclo (FIGURA 32D) entre os filmes com diferentes tempos de reação e o 1º ciclo (FIGURA 32E) e o 5º ciclo (FIGURA 32F) entre os filmes com diferentes volumes de tiofeno, nota-se que os filmes que apresentam partículas de ouro menores (filmes com menor tempo de reação e menor volume de tiofeno), ou seja, partículas que estão mais protegidas pelo PT, apresentam um valor maior de potencial de oxidação e maior J no 1º ciclo. Com o decorrer dos ciclos, a J diminui e no 5º ciclo apresentam a menor J . Exatamente o oposto disso ocorre com os filmes que apresentam partículas de ouro maiores (filmes com maior tempo de reação e maior volume de tiofeno), apresentando um perfil mais próximo do ouro *bulk* no 5º ciclo e com maior J , como consequência da presença de grandes estruturas de ouro nesses filmes.

4.2 FILMES DE PT/Au/NTC

Similarmente aos filmes de PT/Au, filmes de PT/Au/NTC foram sintetizados em uma única etapa através da polimerização interfacial L-L, na qual um filme marrom-esverdeado pôde ser obtido na interface entre os dois líquidos imiscíveis no fim da reação. Observou-se que, com a inserção de NTCs no sistema, houve a formação de filme mais rapidamente na interface e em maior quantidade comparado ao sistema sem a presença de NTCs, sugerindo que os nanotubos ajudam na formação do polímero ou que eles estão formando um filme de nanotubos no sistema bifásico. Em trabalhos anteriores do grupo envolvendo a síntese de PT/NPs de ouro/NTCs em sistema monofásico, relatou-se a ação dos nanotubos como núcleos de polimerização, na qual favoreciam a formação do PT, principalmente próximos aos nanotubos, sugerindo assim uma reação de polimerização do tiofeno nucleada pelos NTCs.^[145] Assim, acredita-se que no presente trabalho os nanotubos possam atuar de forma semelhante na formação do PT, que foi também observado nas caracterizações descritas a seguir.

Os espectros UV-Vis dos diferentes filmes obtidos, as medidas de espessura e as imagens digitais dos filmes depositados em vidro são mostrados na FIGURA 34.

FIGURA 34 - (A) ESPECTRO DE ABSORÇÃO UV-VIS, (B) MEDIDAS DE PERFILOMETRIA E TRANSMITÂNCIA EM 525 nm; (C) IMAGEM DIGITAL DOS FILMES PT/Au/NTC-4,5-25, PT/Au/NTC-8,5-25, PT/Au/NTC-12,5-25, PT/Au/NTC-16,5-25 E PT/Au/NTC-20,0-25 DA ESQUERDA PARA A DIREITA.



FONTE: O próprio autor.

Os filmes de PT/Au/NTC apresentaram um perfil de absorção na região do UV-Vis similar aos filmes de PT/Au, em uma faixa larga de aproximadamente 400-600 nm, com

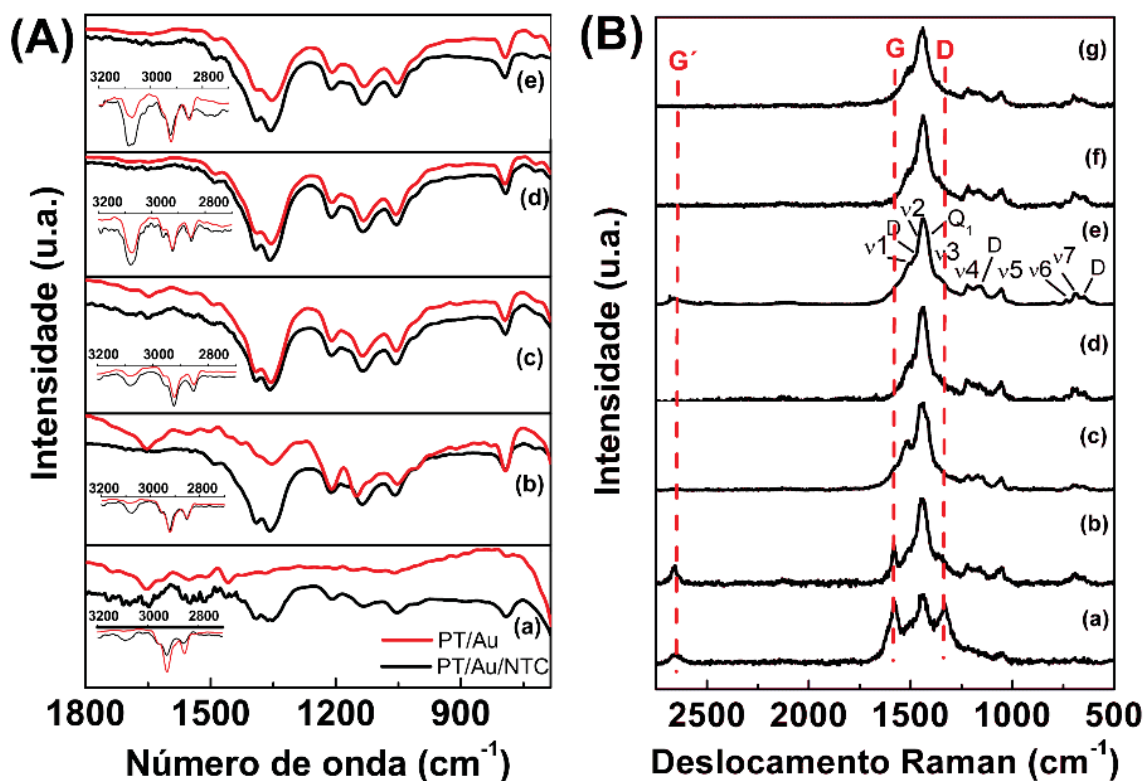
uma absorção mais proeminente em 430 nm típico da transição π - π^* do PT neutro (FIGURA 34B).^[83, 146] A presença da banda plasmon das NPs de ouro novamente não pôde ser distinguida nos espectros pelos mesmos motivos discutidos anteriormente, onde provavelmente devido à larga absorção do PT que sobrepõe à região da banda plasmon, à presença de NPs de ouro de tamanho desigual nas amostras e possíveis interações com o polímero afetam as características de absorção da luz.^[91, 114] Com o aumento do tempo de reação, observa-se que os filmes apresentam maior intensidade de absorção, devido à maior quantidade de PT produzido na síntese e consequentemente, uma tendência de aumento da espessura e diminuição da transmitância, como mostrado na FIGURA 34C e nas imagens digitais dos filmes depositados sobre vidro na FIGURA 34D.

Na FIGURA 35A tem-se os espectros na região do IV comparando os filmes de PT/Au e PT/Au/NTC e na FIGURA 35B os espectros Raman dos filmes de PT/Au/NTC, em diferentes tempos de reação. Nos espectros de IV é possível identificar as bandas relacionadas ao PT (já discutidas anteriormente) em todos os filmes de PT/Au/NTC, principalmente nos filmes de menor tempo de reação, PT/Au/NTC-4,5-25 e PT/Au/NTC-8,5-25 (FIGURA 35A(a) e FIGURA 35A(b)), uma vez que, se comparados com os respectivos espectros dos filmes na ausência do NTC (espectros em vermelho), eles apresentaram bandas em 1357 cm^{-1} (C-C) e 3077 cm^{-1} (C=C-H) mais intensas, sugerindo maior formação de PT na presença dos NTCs.^[121] Isso pode ser explicado pelo fato de os NTCs atuarem como núcleos de polimerização na reação, que favorecem a formação do PT, como já mencionado. À medida que o tempo de reação aumenta, maior quantidade de polímero é formado e consequentemente as bandas referentes ao PT ficam mais intensas, como pode ser visto na FIGURA 35A(e) referente ao espectro do filme com maior tempo de reação, PT/Au/NTC-20,0-25.

A presença do PT também pôde ser confirmada em todas as amostras pela espectroscopia Raman, apresentando as bandas típicas do PT (FIGURA 35B(e)), cujas atribuições já foram previamente discutidas. As bandas referentes ao NTC (conhecidas como banda D em 1337 cm^{-1} , banda G em 1578 cm^{-1} e banda G' em 2662 cm^{-1}) são indicadas pelas linhas pontilhadas vermelhas na FIGURA 35B.^[147] A banda D é referente à vibração coletiva de seis átomos de carbono (respiração do anel) que a princípio é proibida pelas regras de seleção, mas se torna ativa no Raman devido à relaxação provocada pela presença de heteroátomos, defeitos na rede cristalina e vacâncias.^[147] A banda G por sua vez corresponde às vibrações C=C no plano (modo E_{2g}) e a banda G' corresponde ao segundo harmônico da banda D, associada à cristalinidade da estrutura gráfica ou ordem de empilhamento das folhas de grafeno.^[147-150] Comumente, uma razão entre as intensidades das bandas D/G é feita para se obter informações sobre a quantidade de defeitos na estrutura, na qual maiores valores estão relacionados à NTCs mais

defeituosos.^[151] No APÊNDICE I é mostrado o espectro Raman do NTC utilizado para a preparação dos nanocompósitos PT/Au/NTC, na qual são identificadas as bandas D, G e G'.

FIGURA 35 - (A) ESPECTROS DE IV DAS AMOSTRAS DE PT/Au (VERMELHO) E PT/Au/NTC (PRETO) COM TEMPOS DE REAÇÃO DE (a) 4,5 H; (b) 8,5 H; (c) 12,5 H; (d) 16,5 H E (e) 20,0 H. (B) ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS (a-c) PT/Au/NTC-4,5-25; (d) PT/Au/NTC-8,5-25; (e) PT/Au/NTC-12,5-25; (f) PT/Au/NTC-16,5-25 E (g) PT/Au/NTC-20,0-25.



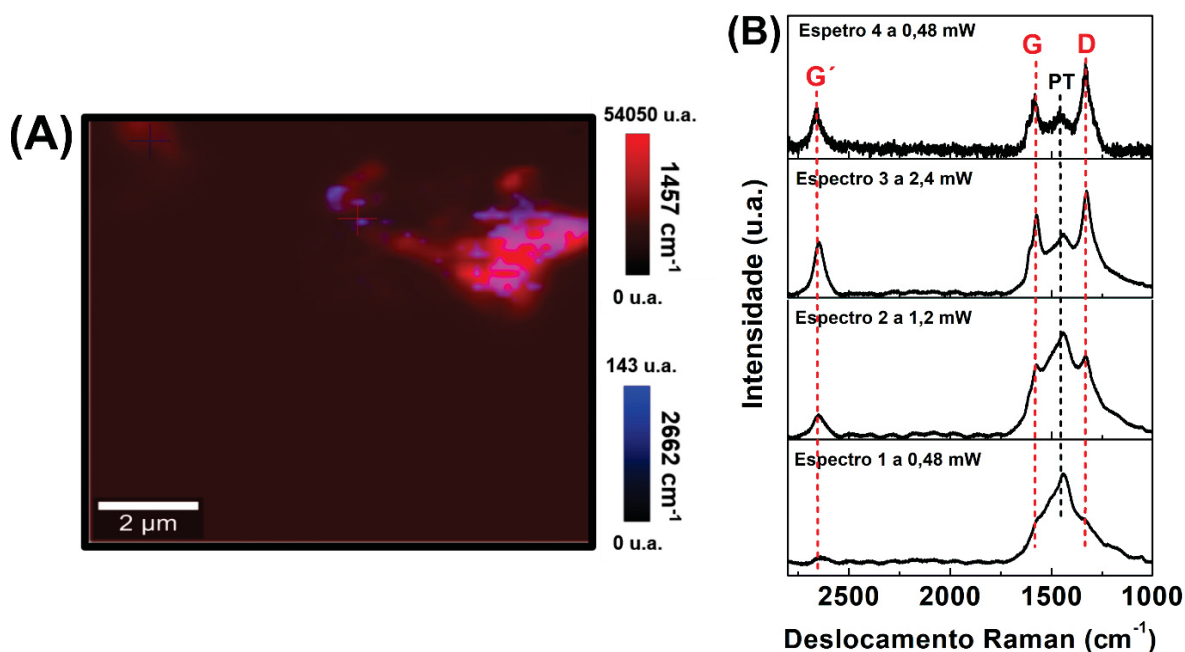
FONTE: O próprio autor.

Os espectros Raman mostrados na FIGURA 35B (a-c) são espectros obtidos em regiões diferentes do filme com menor tempo de reação (PT/Au/NTC-4,5-25), na qual o espectro (a) mostra uma região com aglomerados de NTC, onde as bandas D, G e G' ficam bastante evidentes junto às banda do PT em aproximadamente 1430 cm⁻¹; o espectro (b) mostra uma região com NTC e PT, mas com presença majoritária do PT, uma vez que as intensidades das bandas do NTC ficam menores; finalmente no espectro (c) temos uma região somente com PT, não havendo bandas referentes ao NTC. Os filmes com tempos de reação maiores que 4,5 h apresentaram espectros mais homogêneos entre si, dessa forma o espectro representativo de cada amostra é apresentado na FIGURA 35B (d-g), na qual observa-se que as bandas do NTC quase não aparecem nos espectros, muito

provavelmente devido à formação progressiva de polímero com o aumento do tempo de reação, que acaba encobrindo os nanotubos e suprimindo o seu sinal no espectro.

A heterogeneidade do filme também pôde ser conferida nas imagens de mapeamento Raman representados na FIGURA 36A, onde uma região do filme foi selecionada para executar a varredura de espectros (FIGURA 36A) e aplicados na imagem filtros em 1457 cm^{-1} (cor vermelho) e 2662 cm^{-1} (cor azul) referentes às bandas do PT e dos NTCs respectivamente. Como pode ser observado, o polímero está presente em toda a região, com uma intensidade maior em alguns pontos devido à existência de aglomerados de PT, e juntamente desses aglomerados, há uma concentração de nanotubos.

FIGURA 36 - (A) IMAGEM DE MAPEAMENTO RAMAN COM FILTROS EM 1457 cm^{-1} (VERMELHO) E 2662 cm^{-1} (AZUL); (B) ESPECTROS RAMAN DE UM PONTO DA AMOSTRA VARIANDO-SE A INTENSIDADE DO LASER DE 0,48 A 2,4 mW, EM 633 nm.



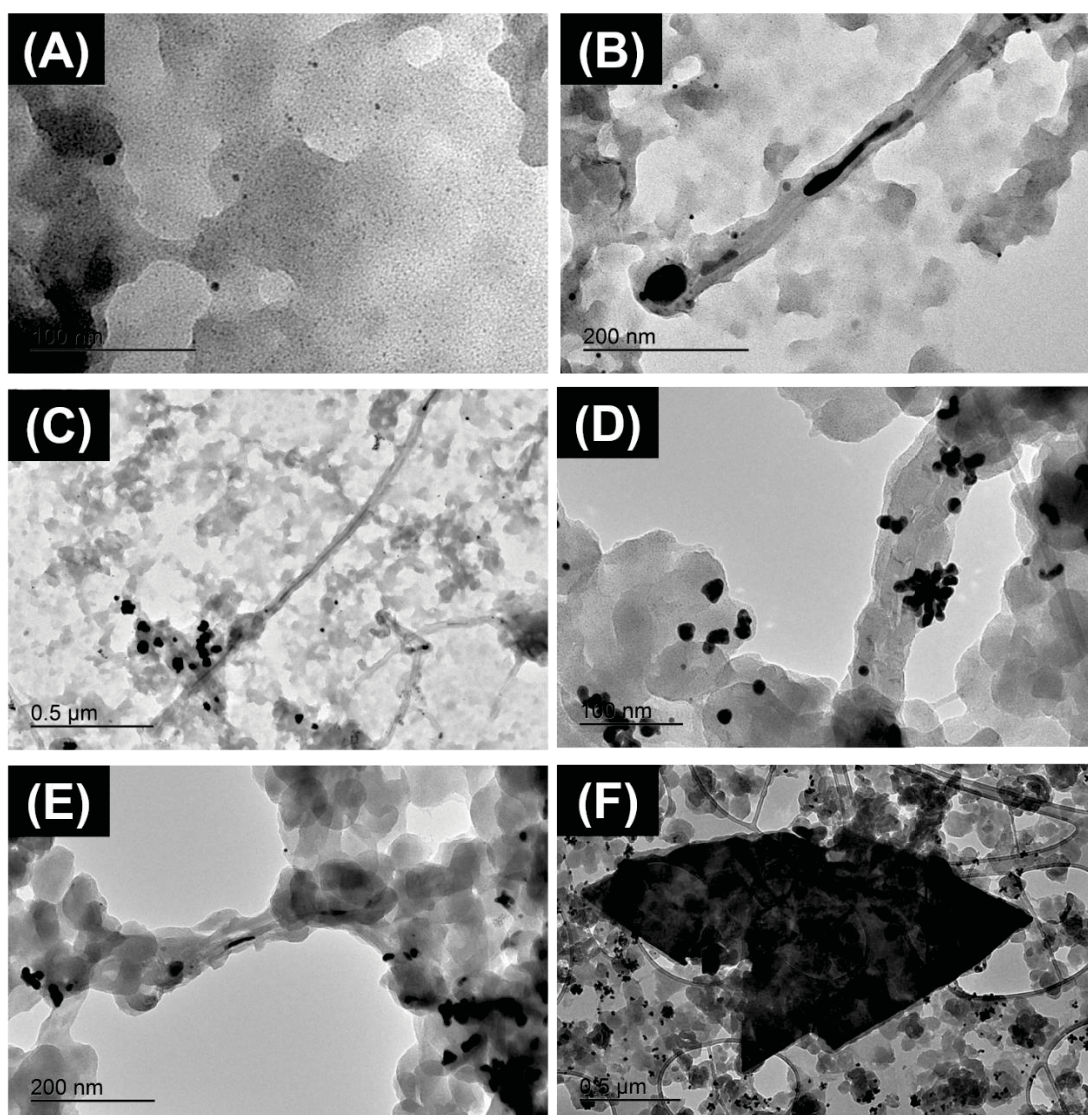
FONTE: O próprio autor.

Ainda, na FIGURA 36B, tem-se quatro espectros Raman de um ponto da amostra PT/Au/NTC-4,5-25 variando-se a potência do laser de 0,48 mW até 2,4 mW e por último realizado um espectro novamente a 0,48 mW. No primeiro espectro aplicando 0,48 mW, o filme não mostrou alterações no espectro ao longo de 10 acumulações, mantendo o perfil das bandas do PT. Entretanto, um aumento da potência do laser na superfície da amostra para 1,2 mW causou uma decomposição do PT, visto pela diminuição da intensidade da banda em aproximadamente 1450 cm^{-1} no espectro 2, e as bandas relacionadas ao NTC (D, G e G') se tornaram mais evidentes. Aumentando-se a potência para 2,4 mW (espectro 3), esses efeitos ficaram ainda mais pronunciados, indicando assim que o PT estava

encobrendo os NTCs e que o aumento da potência do laser induziu efeitos térmicos que provocam a decomposição do polímero e consequentemente expõem os nanotubos diretamente ao laser intensificando seu sinal no espectro Raman. Quando a potência do laser regressa a 0,48 mW (espectro 4), as bandas dos NTCs se mostram evidentes e a banda do PT bastante diminuída, confirmando então a decomposição do polímero e a presença dos NTCs sob a camada do PT.

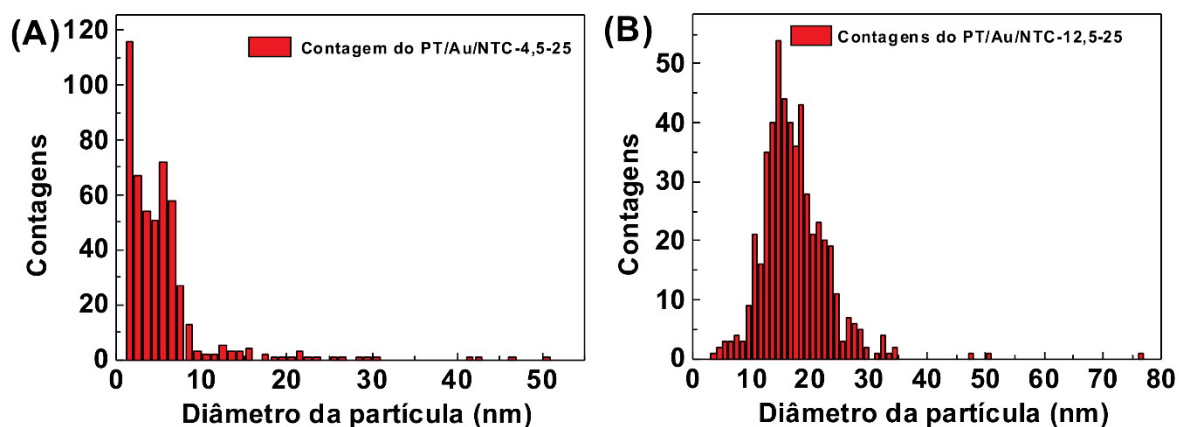
Na FIGURA 37 e FIGURA 38 são mostradas as imagens de MET dos filmes de PT/Au/NTC com diferentes tempos de reação e os gráficos de distribuição do tamanho de partícula das amostras PT/Au/NTC-4,5-25 e PT/Au/NTC-12,5-25, respectivamente. Na FIGURA 39 são mostradas as imagens de MEV dos filmes de PT/Au/NTC com diferentes tempos de reação, tendo-se as imagens com detector de elétrons secundários (à esquerda) e elétrons retroespalhados (à direita).

FIGURA 37 – IMAGENS DE MET DAS AMOSTRAS (A-C) PT/Au/NTC-4,5-25 E (D-F) PT/Au/NTC-12,5-25.



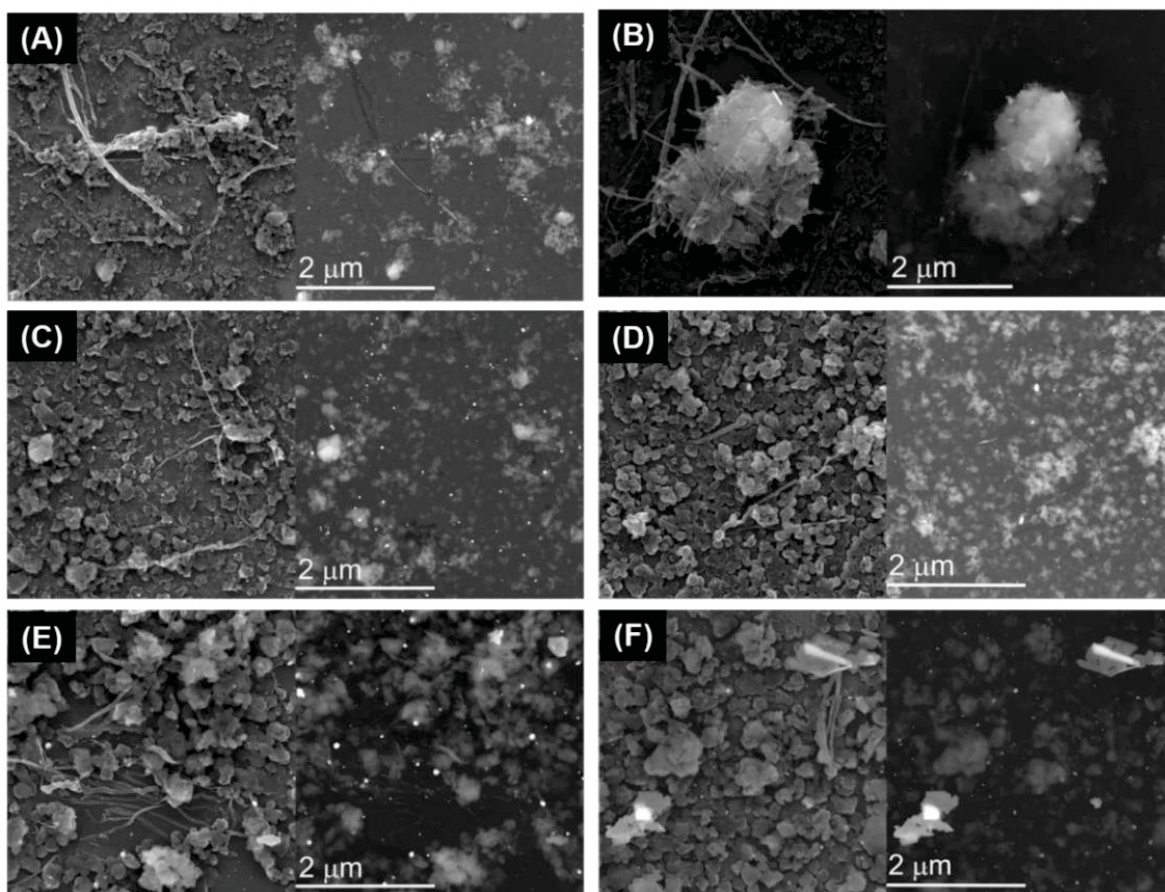
FONTE: O próprio autor.

FIGURA 38 – DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DAS PARTÍCULAS DE OURO NOS FILMES DE (A) PT/Au/NTC-4,5-25 E (B) PT/Au/NTC-12,5-25.



FONTE: O próprio autor.

FIGURA 39 - IMAGENS DE MEV COLETADAS COM ELÉTRONS SECUNDÁRIOS (ESQUERDA) E MODO DE *BACKSCATTERING* (DIREITA) DAS AMOSTRAS (A) E (B) PT/Au/NTC-4,5-25; (C) PT/Au/NTC-8,5-25; (D) PT/Au/NTC-12,5-25; (E) PT/Au/NTC-16,5-25 E (F) PT/Au/NTC-20,0-25.



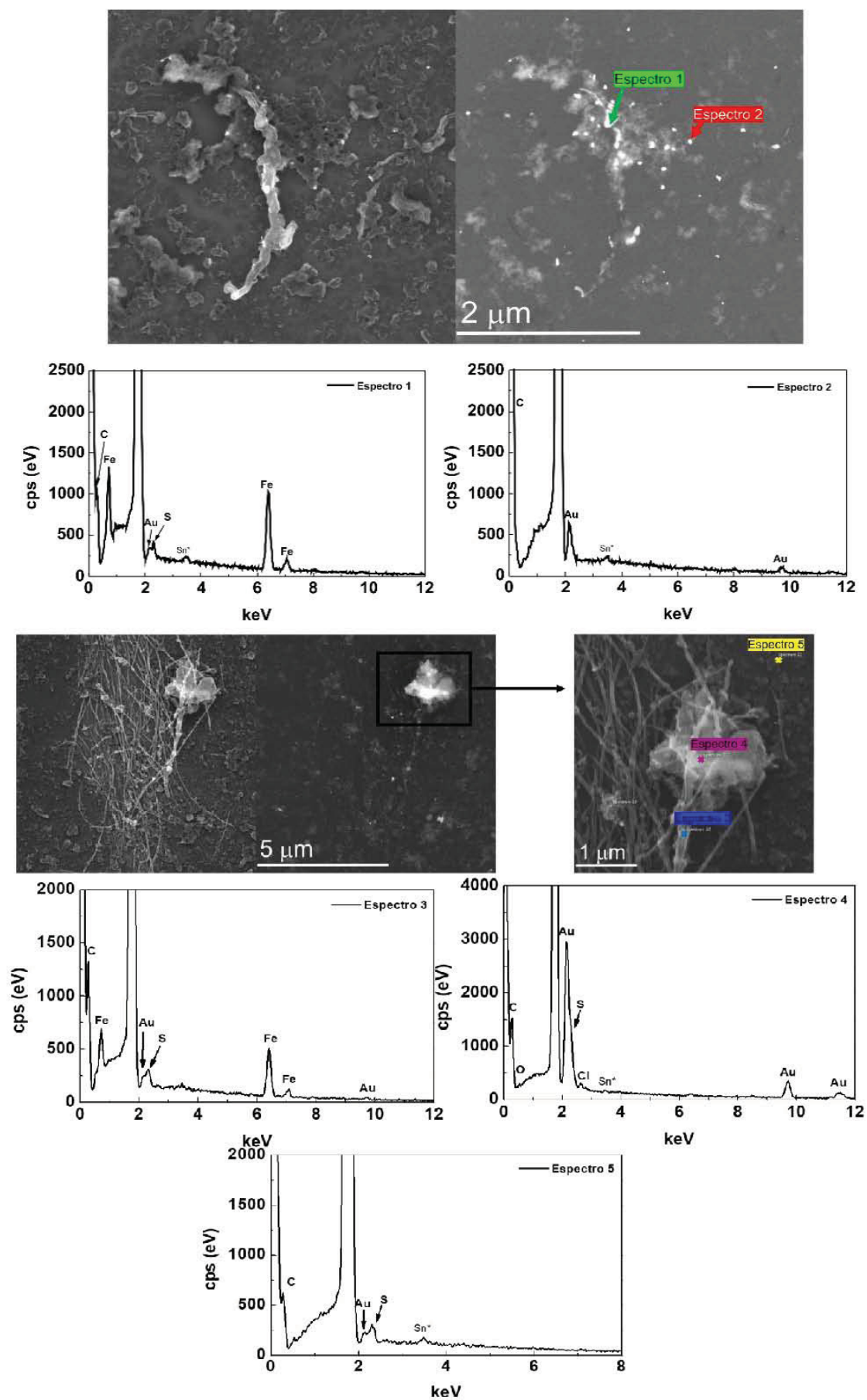
FONTE: O próprio autor.

Similarmente aos filmes de PT/Au, os filmes de PT/Au/NTC apresentaram um crescimento gradual da quantidade de PT e do tamanho das NPs de ouro ao longo dos diferentes tempos de reação empregados. A FIGURA 37 (A-C) e a FIGURA 39A são imagens que representam o filme com menor tempo de reação (PT/Au/NTC-4,5-25). Nesse tempo, o filme é constituído por uma camada fina de polímero, bastante decorado com NPs de ouro esféricas (FIGURA 37A e FIGURA 39A) com a maioria das partículas com tamanho médio de diâmetro de ~5 nm, e os NTCs espalhados pela matriz polimérica, facilmente identificáveis na superfície do filme. As regiões mais escuras na parte interna do NTC (FIGURA 37B), são relacionadas às espécies de ferro advindas de subprodutos da síntese do NTC, que utiliza o ferroceno como fonte de carbono. Observou-se também que existe uma concentração de PT perto dos NTCs, principalmente em regiões onde existem aglomerados, formando camadas de polímero sobre os nanotubos e que, a presença desses aglomerados também contribui para a agregação e crescimento das NPs de ouro nessas regiões (FIGURA 37C e FIGURA 39B).

Aumentando-se o tempo de reação, houve a formação de filmes com maior quantidade de PT e conseqüentemente uma densificação do polímero, o que diminuiu a proporção NTC:PT e a exposição dos nanotubos na superfície do filme, ficando quase totalmente encobertos pela massa polimérica, como pode ser observado na sequência de imagens na FIGURA 39 (C-F). Junto à formação gradual de polímero, houve o crescimento e agregação das NPs de ouro. Na FIGURA 37 (D-F) são dispostas imagens referentes à amostra PT/Au/NTC-12,5-25, na qual o tamanho médio das NPs de ouro é aproximadamente de 15 nm. A FIGURA 37D mostra um exemplo dos aglomerados de NPs de ouro junto ao NTC que são encapados por uma camada de polímero e a FIGURA 37E mostra como o polímero se aglomera e fica mais denso ao redor do NTC. A aglomeração das NPs induz a formação de grandes estruturas de ouro, representadas na FIGURA 37F e FIGURA 39F, que ficam cada vez mais frequentes em reações mais longas, similarmente ao ocorrido nas amostras de PT/Au^[152], cujo mecanismo de crescimento das partículas foi discutido. ^[116, 129]

A FIGURA 40 mostra a análise elementar por EDS de pontos específicos da amostra de PT/Au/NTC-4,5-25, que acusam a existência de ferro (Fe) nas cavidades dos NTCs (pontos mais brilhantes na imagem com efeito de *backscattering*, relacionado às espécies mais densas). Como visto, devido à heterogeneidade dessa amostra, tem-se diferentes espectros de EDS, na qual regiões onde os nanotubos estão mais expostos na superfície do filme ou em regiões de aglomerados de nanotubos cujas morfologias induzem aglomeração de polímero e das partículas de ouro mostram a presença majoritária de alguns elementos como ouro e ferro, com picos bem definidos no espectro, como por exemplo nos espectros 1, 3 e 4.

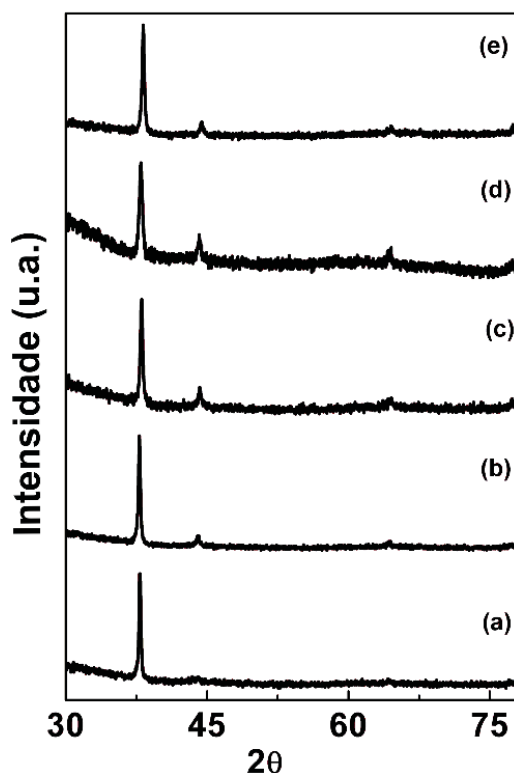
FIGURA 40 – EDS EM DIFERENTES PONTOS DA AMOSTRA PT/Au/NTC-4,5-25.



FONTE: O próprio autor.

Na FIGURA 41 são mostrados os difratogramas de raios X de pó dos filmes de PT/Au/NTC variando-se o tempo de reação. Observa-se picos típicos de ouro com estrutura cúbica de face centrada, também com o pico do plano (111) atipicamente muito mais intenso do que os outros, de maneira similar ao discutido anteriormente.

FIGURA 41 – DIFRATOGRAMAS DOS FILMES DE PT/Au/NTC, SENDO (a) PT/Au/NTC-4,5-25; (b) PT/Au/NTC-8,5-25; (c) PT/Au/NTC-12,5-25; (d) PT/Au/NTC-16,5-25 E (e) PT/Au/NTC-20,0-25.

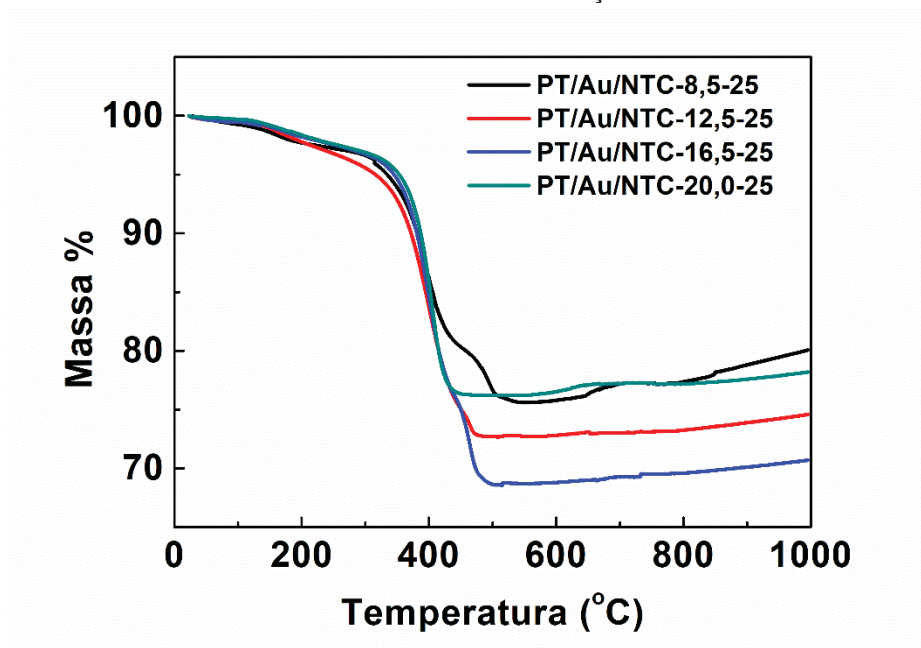


FONTE: O próprio autor.

As análises termogravimétricas dos filmes de PT/Au/NTC com diferentes tempos de reação foram realizadas com aquecimento até 1000° C e as curvas termogravimétricas são mostradas na FIGURA 42. As amostras de PT/Au/NTC apresentaram um comportamento similar às amostras de PT/Au, com um evento principal em aproximadamente 400 °C e revelaram também uma tendência em maior perda de massa com o aumento do tempo de reação.^[117, 126] Entretanto, o filme com maior tempo de reação (PT/Au/NTC-20,0-25) apresentou menor perda de massa do que o esperado, provavelmente porque a grande quantidade de polímero formado nesse tempo de reação saturou a área da interface, provocando a precipitação do PT na forma de pó, similarmente ao ocorrido na síntese dos filmes de PT/Au com excesso de tiofeno. Analisando as curvas derivadas (APÊNDICE I), o filme PT/Au/NTC-8,5-25 apresenta um pequeno evento em aproximadamente 495 °C e conforme o tempo de reação aumenta, esse evento se torna

aparente em menores temperaturas (465 °C), até ficar ausente no filme de 20 h, indicando que esse filme é constituído majoritariamente por cadeias mais oxidadas e que a porção do filme que precipita é provavelmente constituído por cadeias neutras, indo de encontro com os estudos anteriores com o filme PT/Au. ^[127] A FIGURA B mostra a curva termogravimétrica dos NTC utilizados na síntese dos compósitos PT/Au/NTC, que revela um evento principal em aproximadamente 550 °C, correspondente à perda de massa de carbono. Esse evento não aparece nas curvas termogravimétrica dos compósitos porque a proporção de NTC:PT é muito pequena, sendo a decomposição majoritária de carbono proveniente do polímero. Fazendo-se um cálculo estimado da proporção em massa entre PT e o ouro (PT:Au) de cada filme baseado na massa residual das análises termogravimétricas e considerando que a quantidade de NTC em cada filme é aproximadamente de 25 µg, tem-se uma proporção Au:PT:NTC igual a: 76:21,9:2,1 para PT/Au/NTC-8,5-25; 73:25,8:1,2 para PT/Au/NTC-12,5-25; 69:29,8:1,2 para PT/Au/NTC-16,5-25 e 76:22,8:1,2 para PT/Au/NTC-20,0-25. A curva termogravimétrica para o filme com menor tempo de reação não foi efetuada, uma vez que nesse tempo de reação a quantidade de filme produzido é muito pouco, inviabilizando a medida.

FIGURA 42 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DOS FILMES DE PT/Au/NTC COM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO.

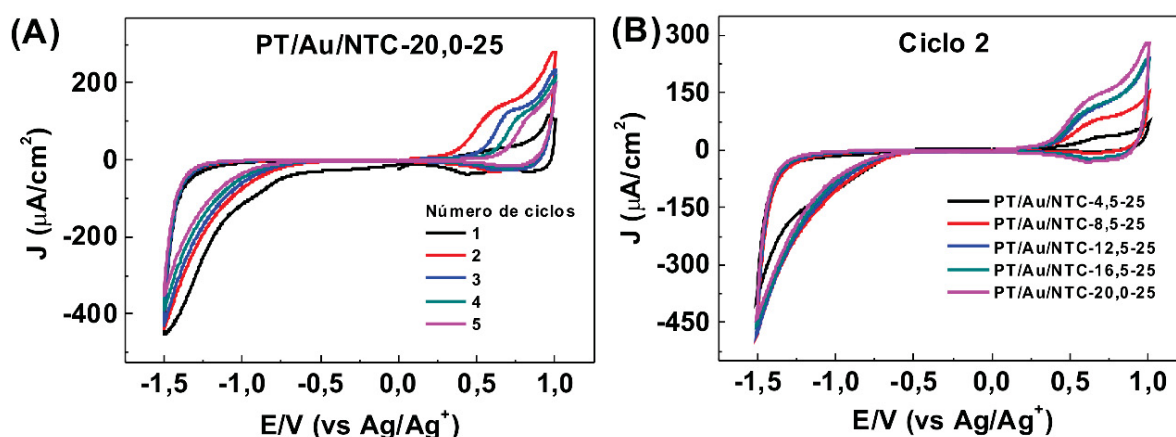


O próprio autor.

As caracterizações eletroquímicas em meio orgânico e meio aquoso dos filmes PT/Au/NTC em diferentes tempos de reação são mostrados a seguir, cujas condições foram as mesmas empregadas nos estudos eletroquímicos dos filmes de PT/Au. Em meio orgânico observou-se um perfil eletroquímico muito parecido com os filmes de PT/Au, como

representado na FIGURA 43A em que se tem o a voltametria cíclica (VC) do filme PT/Au/NTC-20,0-25. Assim como nos filmes de PT/Au, a J (densidade de corrente) do pico de oxidação no ciclo 2, em aproximadamente 0,63 V, é muito maior do que anterior, e a partir do segundo ciclo, há um decaimento crescente da J e um deslocamento do pico anódico para maiores potenciais, indicando que as cadeias se tornam mais oxidadas ao longo dos ciclos, requerendo maiores potenciais para oxidar. O pico catódico é bem menos intenso e sofre um deslocamento para maiores potenciais (de 0,45 V no primeiro ciclo para 0,6 V no segundo ciclo). Os voltamogramas dos outros filmes com diferentes tempos de reação seguem o mesmo perfil e são mostrados no APÊNDICE I. Comparando-se o ciclo 2 dos filmes com diferentes tempos de reação (FIGURA 43B), observa-se um aumento gradativo da J conforme aumenta-se o tempo de reação, que se deve ao aumento da quantidade de PT formado no filme. Ainda, se comparado com os filmes de PT/Au, nota-se um ganho nos valores de J , provavelmente porque a presença dos NTC deve aumentar a condutividade desses filmes.

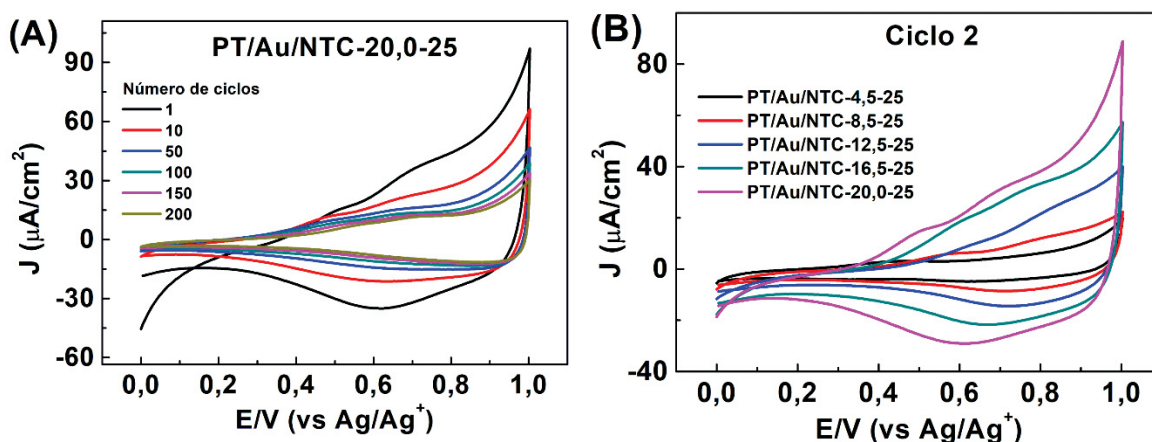
FIGURA 43 – (A) VOLTAMETRIA CÍCLICA DO FILME PT/Au/NTC-20,0-25 E (B) COMPARAÇÃO DOS VOLTAMOGRAMAS REFERENTES AO CICLO 2 DOS FILMES COM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO. CONDIÇÕES: 0,1 MOL L⁻¹ LiClO₄ EM CH₃CN, -1,5 A 1,0 V (vs Ag/Ag⁺).



FONTE: O próprio autor.

Visto a instabilidade dos filmes em potenciais muito negativos, foram feitas voltametrias cíclicas em uma faixa de potencial entre 0,0 a 1,0 V. Na FIGURA 44A tem-se o perfil de VC do filme PT/Au/NTC-20,0-25 durante 200 ciclos, na qual observa-se dois picos anódicos, o primeiro em 0,5 V, relacionados à oxidação das cadeias mais longas e neutras e o segundo, em 0,7 V, correspondente as cadeias mais oxidadas.^[138, 141]

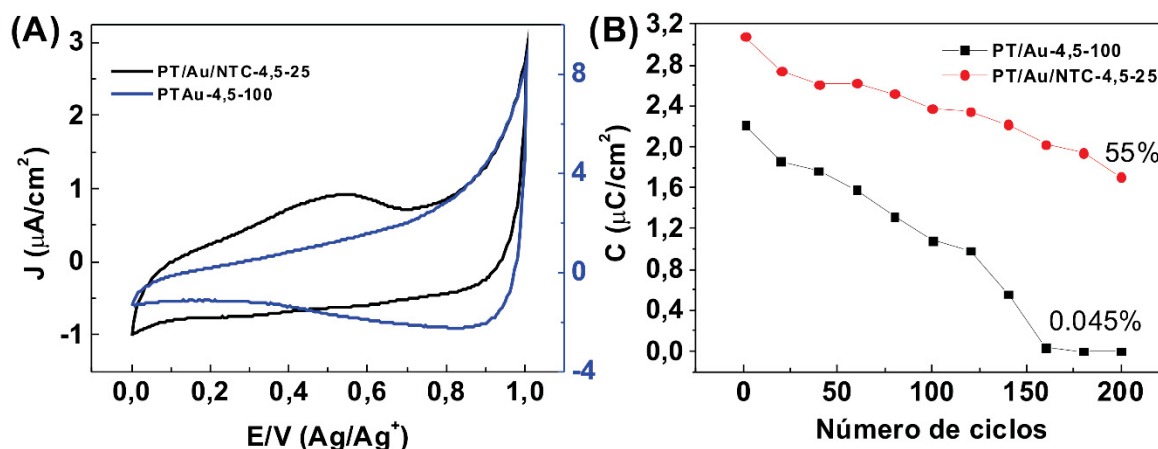
FIGURA 44 – (A) VOLTAMETRIA CÍCLICA DO FILME PT/Au/NTC-20,0-25 E (B) COMPARAÇÃO DO CICLO 2 DOS FILMES COM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO. CONDIÇÕES: 0,1 MOL L⁻¹ LiClO₄ EM CH₃CN, 0,0 A 1,0 V (vs Ag/Ag⁺).



FONTE: O próprio autor.

Ao longo dos ciclos, há um lento decaimento da J e a permanência de processos redox ao final de 200 ciclos, indicando uma maior estabilidade do polímero nessa faixa de potencial. Os outros filmes apresentam um comportamento similar e são mostrados no APÊNDICE I. Comparando-se o ciclo 2 dos filmes PT/Au/NTC com diferentes tempos de reação (FIGURA 44B), os filmes com maiores tempos de reação apresentam maiores J e a ocorrência de um pico de oxidação em menores potenciais, que mostra a presença de uma maior quantidade de polímero constituído por cadeias mais longas, cujo longo alcance da conjugação pode estabilizar melhor as cargas e facilitar a oxidação do polímero.^[138, 141] A presença dos NTCs também pode estar relacionada à estabilidade desses filmes, permitindo uma transferência de carga mais eficiente no eletrodo. Como verificado nos estudos anteriores com PT/Au, nessas condições os filmes geralmente apresentam um deslocamento do pico anódico de menores para maiores potenciais ao longo dos ciclos, ou uma total desativação das cadeias neutras ou menos oxidadas do polímero, permanecendo somente o processo de oxidação das cadeias mais oxidadas. Nesse caso, pôde ser observado que os filmes apresentaram comportamentos distintos com a inserção de NTCs, principalmente o filme com maior proporção de NTC:PT (ou seja, o filme obtido com 4,5 h de reação - PT/Au-4,5-25), onde, quando comparado esse filme com o respectivo filme sem NTC (PT/Au-4,5-100) ao longo de 200 ciclos, notou-se uma contribuição na estabilidade do filme, mantendo processos redox do polímero com 55% da carga do pico anódico no filme PT/Au/NTC-4,5-25; ao contrário, o filme sem NTC mostrou-se praticamente desativado, como mostrado na FIGURA 45A e FIGURA 45B.

FIGURA 45 – (A) VOLTAMETRIA CÍCLICA DOS FILMES PT/Au-4,5-100 e PT/Au/NTC-4,5-25 (200° CICLO) E (B) ESTABILIDADE ELETRÓQUÍMICA DOS FILMES PT/Au-4,5-100 E PT/Au/NTC-4,5-25 AO LONGO DE 200 CICLOS.



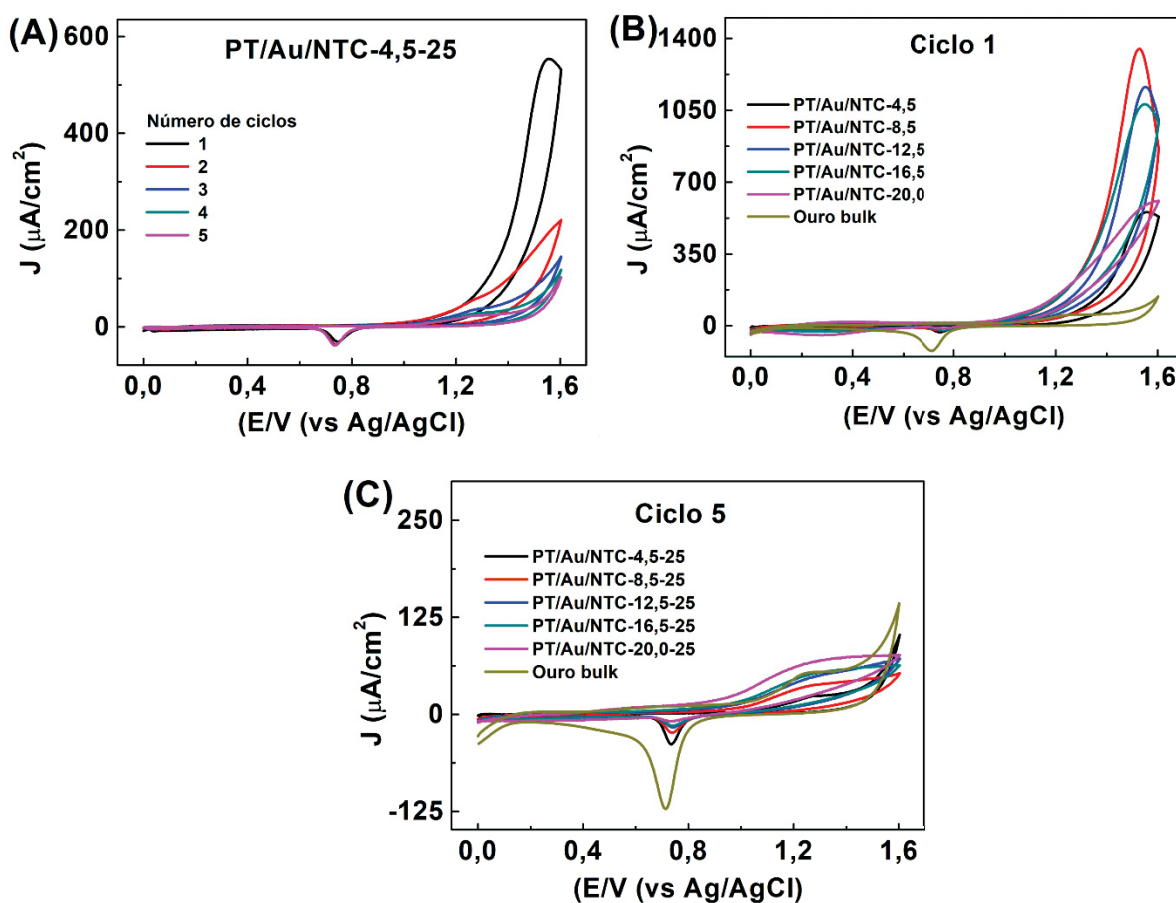
FONTE: O próprio autor.

A propriedade electrocrômica dos filmes PT/Au/NTC também foi investigada, na qual a medida de espectroelectroquímica do filme PT/Au/NTC-20,0-25 é disposto no APÊNDICE I. Apesar de todos os filmes apresentarem mudança de cor entre o estado oxidado (azul) e o reduzido (marrom) e apresentarem uma potencialidade de aplicação como materiais electrocrômicos, esses filmes são mais escuros e apresentam uma menor transmitância devido à presença dos NTCs, comprometendo a absorção de luz em maiores comprimentos de onda. No APÊNDICE I são mostrados os espectros de absorção UV-Vis dos filmes PT/Au/NTC e PT/Au nos seus respectivos estados de oxidação máxima, na qual observa-se que os filmes PT/Au (com ausência de NTC) apresentam maior absorção na região de 600-800 nm, tornando-os materiais mais promissores para tal aplicação.

As VCs dos filmes PT/Au/NTC em meio aquoso também foram realizadas e apresentaram basicamente o mesmo comportamento avaliado anteriormente para os filmes de PT/Au. Na FIGURA 46A tem-se um voltamograma com 5 ciclos do filme PT/Au/NTC-4,5-25, que mostra um pico anódico deslocado para potenciais positivos (aproximadamente 1,5 V) e com uma alta J , que pode estar relacionado à proteção do polímero sobre as NPs de ouro, conforme já descrito anteriormente nos estudos electroquímicos dos filmes de PT/Au.^[143] Após o primeiro ciclo, a J diminui bruscamente acompanhado do deslocamento do pico anódico para menores potenciais, indicando que o polímero degrada sob altos potenciais e facilita o acesso das NPs à oxidação. No APÊNDICE I são mostradas as curvas voltamétricas de todos os filmes de PT/Au/NTC em meio aquoso. A FIGURA 46B e FIGURA 46C mostra os voltamogramas dos filmes com diferentes tempos de reação no 1° e no 5° ciclo, respectivamente, comparados com o perfil de um eletrodo de ouro *bulk*. No 1° ciclo, a proteção das NPs de ouro é mais evidente nos filmes com menor tempo de reação, uma vez que nessas amostras as NPs estão com

tamanho reduzido, e, portanto, mais protegidas pelo polímero. No 5º ciclo, onde as NPs estão mais expostas, todos os filmes apresentam um par redox em potenciais muito próximos do ouro *bulk*, indicando a degradação do polímero. Além disso, os filmes com maior tempo de reação apresentaram maior J ao final dos ciclos, que se deve à maior quantidade de ouro presente nesses filmes.

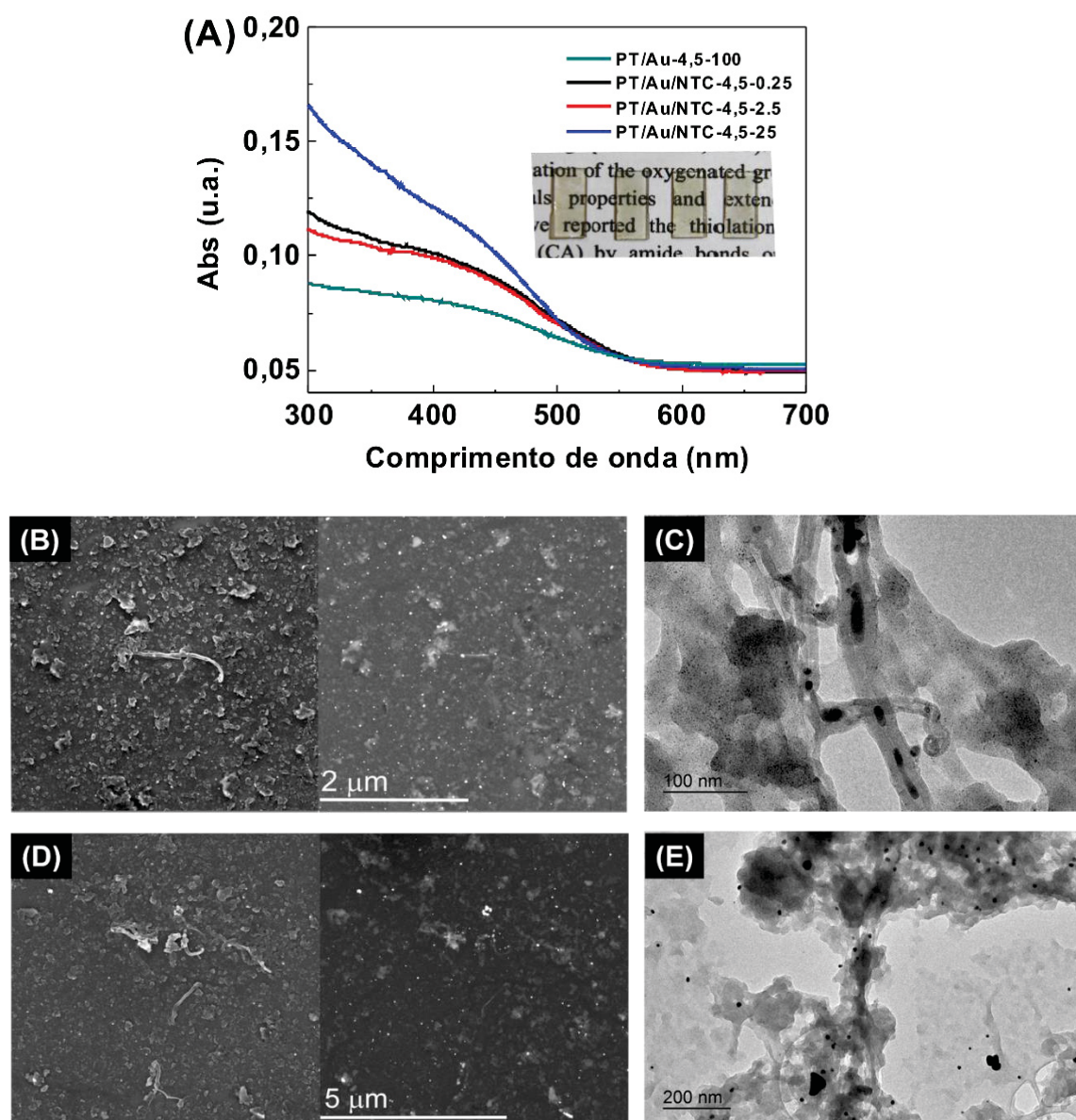
FIGURA 46 – (A) VOLTAMETRIA CÍCLICA DO FILME PT/Au/NTC-4,5-100; COMPARAÇÃO DOS VOLTAMOGRAMAS REFERENTES AO (B) CICLO 1 E (C) CICLO 5 DOS FILMES COM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO. CONDIÇÕES: 0,1 M TAMPÃO FOSFATO, pH 3,0, 0,0 A 1,6 V, vs Ag/AgCl, 30 mV s⁻¹.



FONTE: O próprio autor.

Além desse conjunto de amostras, duas outras foram preparadas mantendo-se o tempo de reação de 4,5 h, e diminuindo-se as quantidades de NTC em 10 e 100 vezes, utilizando-se, portanto 0,25 e 2,5 μg de NTCs (amostras PT/Au/NTC-4,5-0,25 e PT/Au/NTC-4,5-2,5). As técnicas de caracterização utilizadas nos revelaram amostras bastante similares às discutidas até então, exceto pelo fato de que esses dois filmes aparentam ser mais homogêneos, com os nanotubos mais espalhados pela massa polimérica e com pouca aglomeração. Os espectros de absorção, imagens fotográficas, imagens de MET e de MEV estão apresentadas na FIGURA 47.

FIGURA 47 – (A) ESPECTRO DE ABSORÇÃO UV-VIS E IMAGEM DIGITAL DOS FILMES PT/Au-4,5-100, PT/Au/NTC-4,5-0,25, PT/Au/NTC-4,5-2,5 E PT/Au/NTC-4,5-25 DA ESQUERDA PARA A DIREITA (EM DETALHE); IMAGENS DE MEV COLETADOS COM ELÉTRONS SECUNDÁRIOS (ESQUERDA) E MODO DE BACKSCATTERING (DIREITA) E IMAGENS DE MET DAS AMOSTRAS PT/Au/NTC-4,5-0,25 (B-C); PT/Au/NTC-4,5-2,5 (D-E).

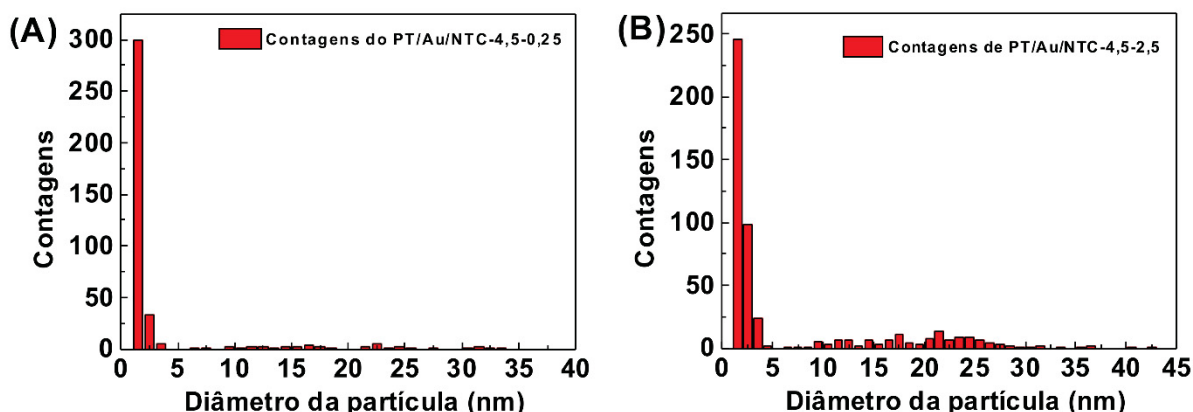


FONTE: O próprio autor.

Com a inserção de 0,25 μg de NTC, o filme PT/Au/NTC-4,5-0,25 exibe nanotubos bem isolados e diluídos na matriz polimérica, com NPs de ouro apresentando uma distribuição de tamanho médio de partículas de 1,5-2,0 nm e outras partículas com tamanhos maiores de 10-25 nm (FIGURA 47B e FIGURA 47C), provavelmente devido à aglomeração induzida pelos NTCs, como já comentado anteriormente. Aumentando-se dez vezes a quantidade de NTC, a morfologia geral do filme PT/Au/NTC-4,5-2,5 não se altera muito, com um polímero fino e NPs de ouro pequenas (~2 nm) (FIGURA 47D e FIGURA 47E), exceto pela quantidade de NTCs na superfície do filme, que se tornam mais

frequentes na amostra e pelo fato da distribuição de tamanho das partículas aumentar consideravelmente, apresentando mais partículas com diâmetro entre 10-30 nm. A distribuição de tamanho das amostras PT/Au/NTC-4,5-0,25 e PT/Au/NTC-4,5-2,5 são mostradas na FIGURA 48. As outras técnicas de caracterização apresentadas e discutidas no APÊNDICE I.

FIGURA 48 – DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DAS PARTÍCULAS DE OURO NOS FILMES DE (A) PT/Au/NTC-4,5-0,25 E (B) PT/Au/NTC-4,5-2,5.

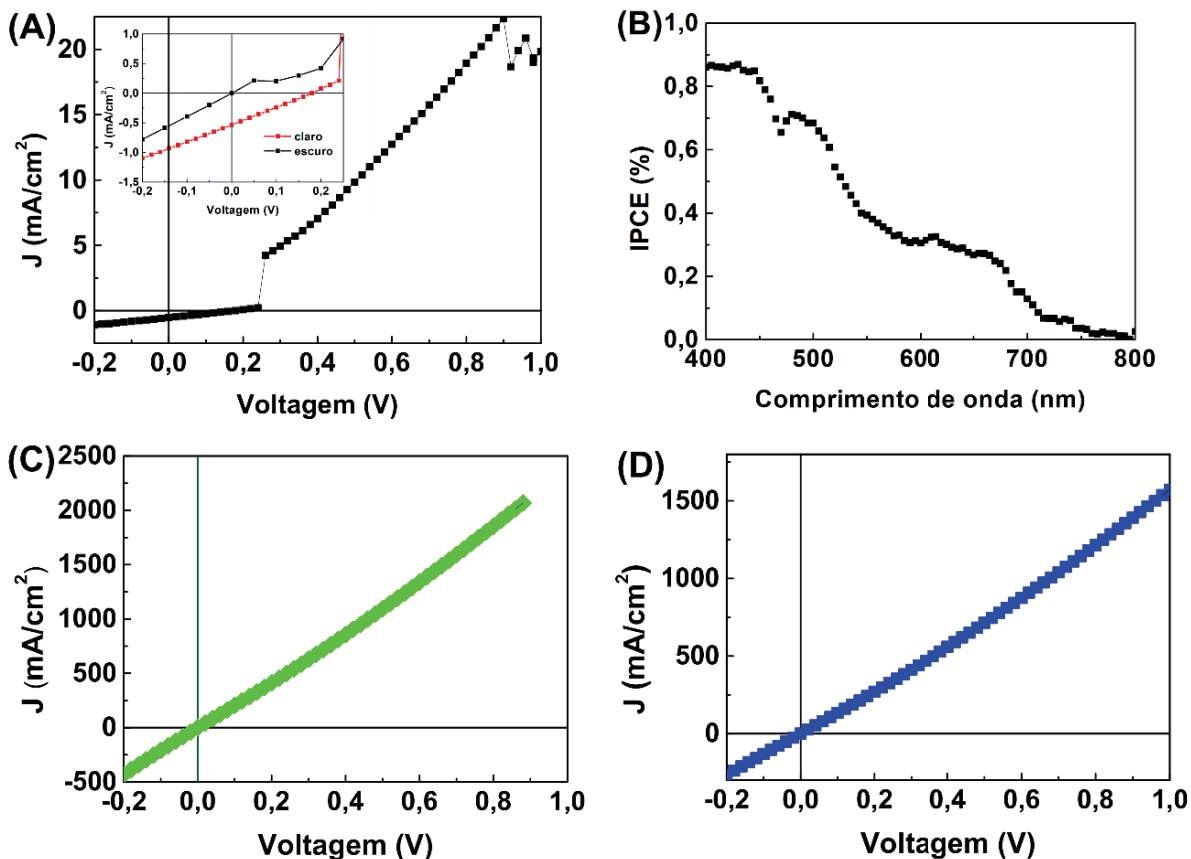


FONTE: O próprio autor.

4.3 APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES FOTOVOLTAICAS

Na aplicação dos filmes de PT/Au como componentes da camada ativa de células solares, foram construídos dispositivos fotovoltaicos na estrutura de bicamada, com a seguinte arquitetura: vidro/FTO/PEDOT:PSS/filmePT/Au/C₆₀/Al. Para a construção dos dispositivos, foram utilizadas as técnicas de deposição descritas previamente na seção experimental e realizadas as medidas de caracterização desses dispositivos. Na FIGURA 49 são mostradas as curvas de densidade de fotocorrente em função de uma tensão externa aplicada ($J \times V$) na presença de luz (claro), com iluminação de 1000 W m², utilizando filmes de PT/Au com diferentes tempos de reação. O dispositivo construído utilizando o filme com menor tempo de reação (PT/Au-4,5-100) apresentou uma curva com comportamento mais retificador (FIGURA 49A), indicando que ele é sensível à luz e que apresenta uma eficiência de conversão de potência (η), ou seja, de conversão de energia luminosa em energia elétrica. Assim, através dessa curva foi possível obter os valores dos parâmetros fotovoltaicos e avaliar o desempenho do dispositivo.

FIGURA 49 – (A) CURVA $J \times V$ NO CLARO DO DISPOSITIVO UTILIZANDO PT/Au-4,5-100, E A REGIÃO ONDE O EIXO $X=0$ E $Y=0$ (EM DETALHE); (B) MEDIDA DE IPCE (%) DO DISPOSITIVO UTILIZANDO PT/Au-4,5-100; (C) CURVA $J \times V$ DO DISPOSITIVO UTILIZANDO PT/Au-12,5-100 e (D) CURVA $J \times V$ DO DISPOSITIVO UTILIZANDO PT/Au-20,0-100. CONDIÇÕES: DISPOSITIVOS UTILIZANDO A ARQUITETURA VIDRO/FTO/PEDOT:PSS/PT/Au/C₆₀/Al SOB ILUMINAÇÃO AM 1,5G E 1000 W m² (~ 1 SOL).



FONTE: O próprio autor.

O cálculo da eficiência envolve a relação entre a potência elétrica máxima produzida pela célula e a potência de luz incidente, expressa nas seguintes equações

$$\eta = \frac{P}{P_{in}} = \frac{(JV)_{max}}{I_0}, \quad (1)^{[153]}$$

$$\eta = FF \frac{J_{sc} V_{oc}}{I_0}, \quad (2)^{[153]}$$

onde P é a potência elétrica máxima produzida pela célula, P_{in} é a potência de luz incidente, $(JV)_{máx}$ é o produto da densidade de corrente e tensão aplicada no ponto máximo da fotocorrente, I_0 é a intensidade de luz incidente no dispositivo, FF é o fator de preenchimento, J_{sc} é a densidade de corrente de curto circuito e V_{oc} é a tensão de circuito

aberto. Mais detalhes sobre a interpretação das curvas fotovoltaicas e os cálculos envolvidos podem ser vistos no APÊNDICE II.

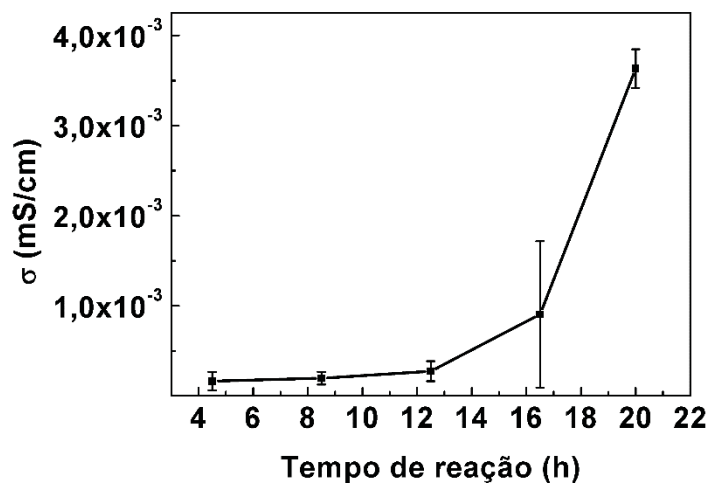
Aplicando as equações acima, o dispositivo apresentou eficiência fotovoltaica $\eta = 0,05\%$, e os parâmetros fotovoltaicos estão resumidos na TABELA 5. Na FIGURA 49B, é mostrado um gráfico de eficiência quântica (IPCE) do dispositivo com o filme PT/Au-4,5-100, ou seja, uma medição da quantidade de fótons que estão sendo convertidos em cargas livres em um determinado comprimento de onda. Nesse gráfico, é possível observar uma absorção intensa da luz em aproximadamente 430 nm, referente à absorção do PT presente no filme.

Os dispositivos fabricados utilizando os filmes com maior tempo de reação, PT/Au-12,5-100 e PT/Au-20,0-100 (FIGURA 49C e FIGURA 49D, respectivamente) apresentaram curvas $J \times V$ com perfil pouco retificador, cujos valores de FF são muito pequenos. Portanto, dentre os dispositivos avaliados, o PT/Au-4,5-100 é o candidato mais promissor para aplicação como fotoconversores. Comparando as curvas $J \times V$ desses dispositivos e fazendo uma relação com os dados de MEV e MET observados para os filmes de PT/Au, podemos inferir que os filmes com tempo de reação mais longos (PT/Au-12,5-100 e PT/Au-20,0-100) não apresentaram fotocorrente provavelmente porque esses filmes contêm partículas de ouro grandes que causam um fechamento de curto circuito entre o cátodo e o ânodo do dispositivo. Para analisar a condutividade desses materiais, foram efetuadas medidas em três faixas de potenciais: de -1,0 a 1,0 V; -2,0 a 2,0 V e -5,0 a 5,0 V, utilizando eletrodos de alumínio com canal de aproximadamente 30 μm , conforme ilustrado na seção experimental. Foi possível observar que em diferentes faixas de potenciais não houve diferença significativa de condutividade elétrica e não houve diferenças das medidas no claro e no escuro. Desse modo, é mostrado na FIGURA 50 apenas o gráfico de condutividade no escuro e na maior faixa de tensão dos filmes de PT/Au com diferentes tempos de reação. Observa-se que quanto mais longo o tempo de reação, maior a condutividade dos filmes, confirmando que sínteses mais longas geram filmes mais condutores devido à presença crescente de grandes partículas de ouro, corroborando com as informações obtidas dos testes com dispositivos fotovoltaicos.

Como observado, o dispositivo contendo o filme PT/Au-4,5-100 como componente da camada ativa foi o que apresentou melhores resultados para aplicação em células fotovoltaicas. Em vista de otimizar o dispositivo para aumentar a eficiência de conversão de energia, um tratamento térmico após a deposição do filme no dispositivo foi realizado. A literatura reporta vários casos em que o tratamento térmico causa uma melhora na resposta fotovoltaica dos dispositivos baseados em células solares orgânicas com polímeros condutores e suas derivadas blendas e compósitos.^[25, 34, 35, 154, 155] No caso do poli-3-hexiltiofeno regioregular (P3HT), essa melhora na eficiência pode ser justificada

principalmente devido a um efeito de organização da estrutura do polímero e um extenso empilhamento das suas cadeias, cuja interação dos orbitais π facilitam a mobilidade dos portadores de carga.^[36, 156-158]

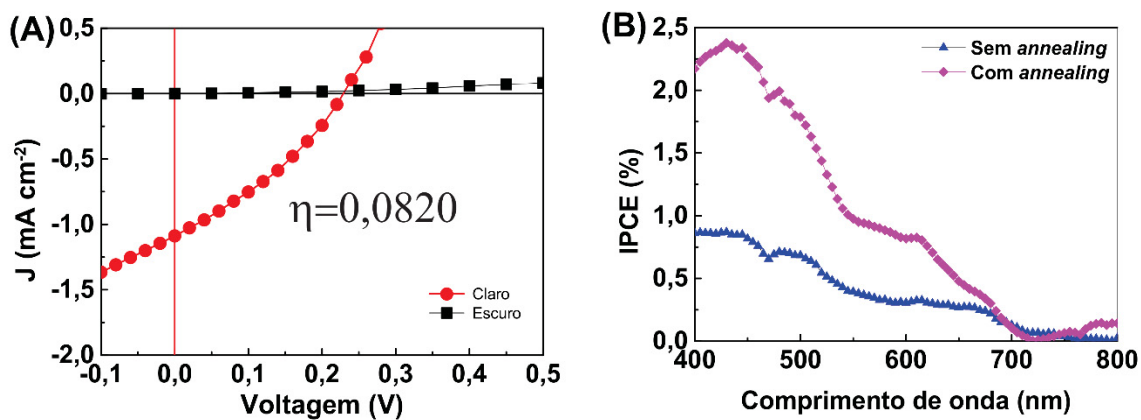
FIGURA 50 – MEDIDA DE CONDUTIVIDADE NO CLARO E ESCURO DOS FILMES DE PT/Au COM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO, APLICANDO-SE UM POTENCIAL DE -5 A 5 V.



FONTE: O próprio autor.

Assim, foi realizado um tratamento térmico, no qual aplicou-se uma temperatura de 200 °C, durante 30 minutos, em estufa à vácuo. A FIGURA 51A mostra as curvas J_xV obtidas no claro e no escuro, com o perfil das curvas próximas ao eixo $x=0$ e $y=0$.

FIGURA 51 – (A) CURVA J_xV NO CLARO E NO ESCURO DO MELHOR CONTATO DO DISPOSITIVO UTILIZANDO PT/Au-4,5-100 APÓS ANNEALING DE 200 °C, NA REGIÃO ONDE O EIXO $X=0$ E $Y=0$; (B) MEDIDA DE IPCE (%) DOS DISPOSITIVOS UTILIZANDO PT/Au-4,5-100 ANTES E APÓS O ANNEALING. CONDIÇÕES: DISPOSITIVOS UTILIZANDO A ARQUITETURA VIDRO/FTO/PEDOT:PSS/PT/Au/C₆₀/Al SOB ILUMINAÇÃO AM 1,5G E 1000 W m² (~ 1 SOL).

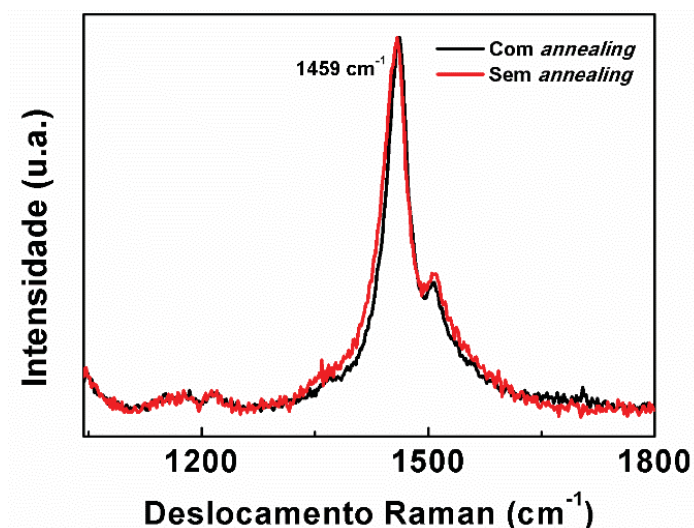


FONTE: O próprio autor.

O dispositivo com *annealing* apresentou uma curva com perfil retificador bastante evidente, com valor de J_{sc} , V_{oc} e FF maior comparado ao dispositivo sem o tratamento térmico, correspondendo a uma $\eta=0,0820\%$ (TABELA 5). Na FIGURA 51B tem-se a medida de IPCE (%) dos dois dispositivos (com e sem *annealing*), na qual é possível observar um aumento de IPCE de praticamente 280% em aproximadamente 430 nm, novamente indicando a maior contribuição do PT na absorção da luz pós *annealing*.

Os espectros representativos de Raman e as imagens de MEV dos filmes de PT/Au-4,5-100 antes e após o tratamento térmico são mostrados na FIGURA 52 e na FIGURA 53, respectivamente. Comparando os espectros Raman dos filmes PT/Au-4,5-100 antes e após o *annealing*, observa-se que eles não apresentaram diferença significativa com o tratamento térmico, indicando que a estrutura das cadeias do PT não foi prejudicada ou sofreu algum tipo de decomposição quando aquecidos a 200 °C.

FIGURA 52 – ESPECTROS RAMAN REPRESENTATIVOS DOS FILMES PT/Au-4,5-100 ANTES DO ANNEALING E APÓS O ANNEALING, UTILIZANDO LASER VERDE (514 nm).



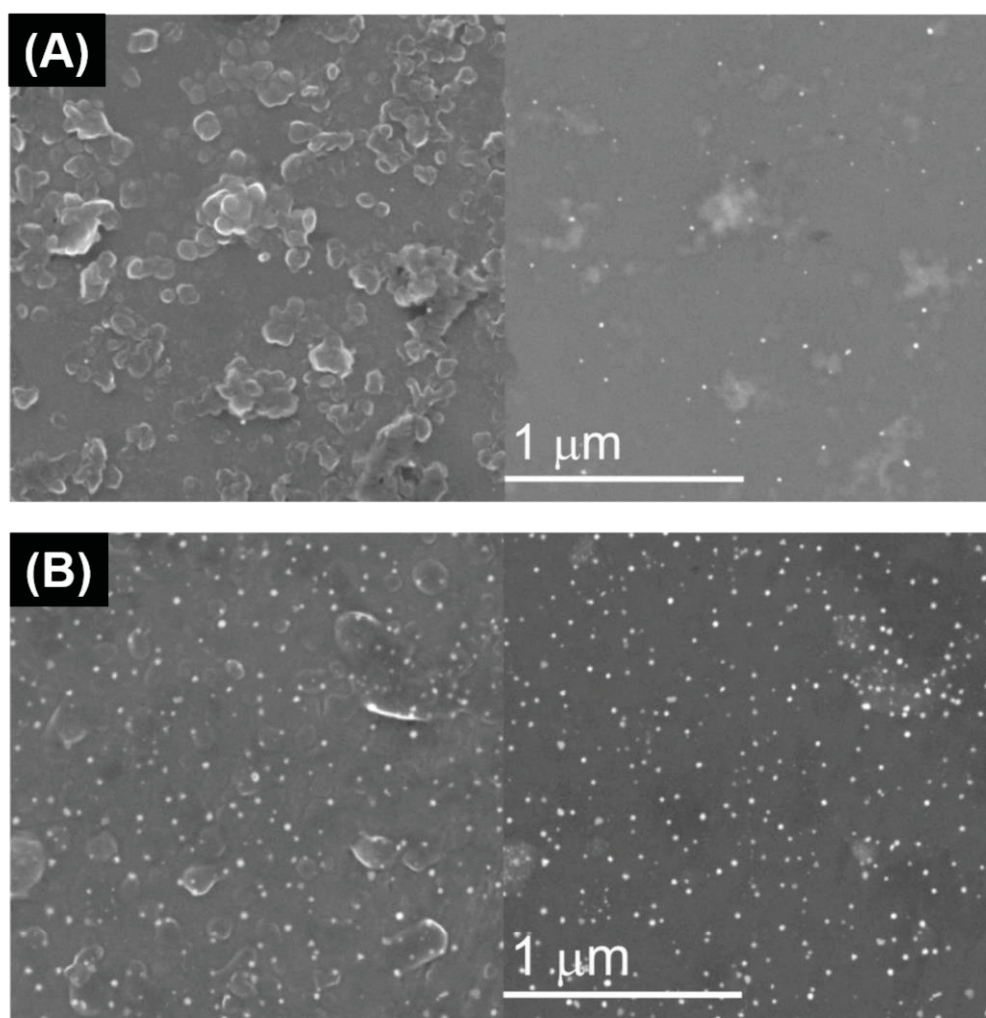
FONTE: O próprio autor.

O efeito do tratamento sobre cadeias de PT têm sido objeto de estudo de alguns trabalhos na literatura: Chen et al. reportaram um estudo de espectroscopia Raman relacionado ao aquecimento do PT, no qual o aumento da temperatura provocou uma diminuição gradual de intensidade das bandas das espécies oxidadas, exibindo um perfil de espectro muito similar ao PT neutro a 453 K (180 °C).^[117] Essa decomposição das espécies oxidadas durante o aquecimento foi relacionada às reações consequentes da exposição do PT ao oxigênio e umidade do ar. Finalmente, temperaturas acima de 453 K causam alargamento das bandas dos espectros Raman e em 573 K resultou na decomposição das cadeias do PT neutro.^[117] Gao et al. também observaram mudanças no espectro Raman de blendas P3HT/PCBM após o tratamento térmico, na qual o

aquecimento resultou no aumento da intensidade relativa da banda relacionada ao P3HT agregado ($\sim 1450\text{ cm}^{-1}$), devido ao aumento da cristalinidade do polímero e segregação de fase entre os componentes.^[159, 160] Veerender et al. explicaram que o resfriamento do P3HT após o tratamento térmico a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ faz com que as cadeias do polímero se reorganizem de modo a causar um ordenamento molecular via empilhamento das cadeias, agregação e aumento da cristalinidade.^[36]

Na FIGURA 53 são mostradas imagens de MEV, na qual foi utilizado o detector de elétrons secundários (representados pelas imagens à esquerda) e o detector de elétrons retroespalhados – *backscattering* (representados pelas imagens à direita).

FIGURA 53 – IMAGENS DE MEV DOS FILMES DE PT/Au-4,5-100: (A) ANTES DO ANNEALING E (B) APÓS O ANNEALING.



FONTE: O próprio autor.

No filme sem *annealing* (FIGURA 53A) nota-se que há uma camada de polímero decorada com NPs de ouro, identificados como os pontos com maior brilho na imagem. Já no filme com *annealing* (FIGURA 53B), as NPs ficam mais expostas na superfície do filme

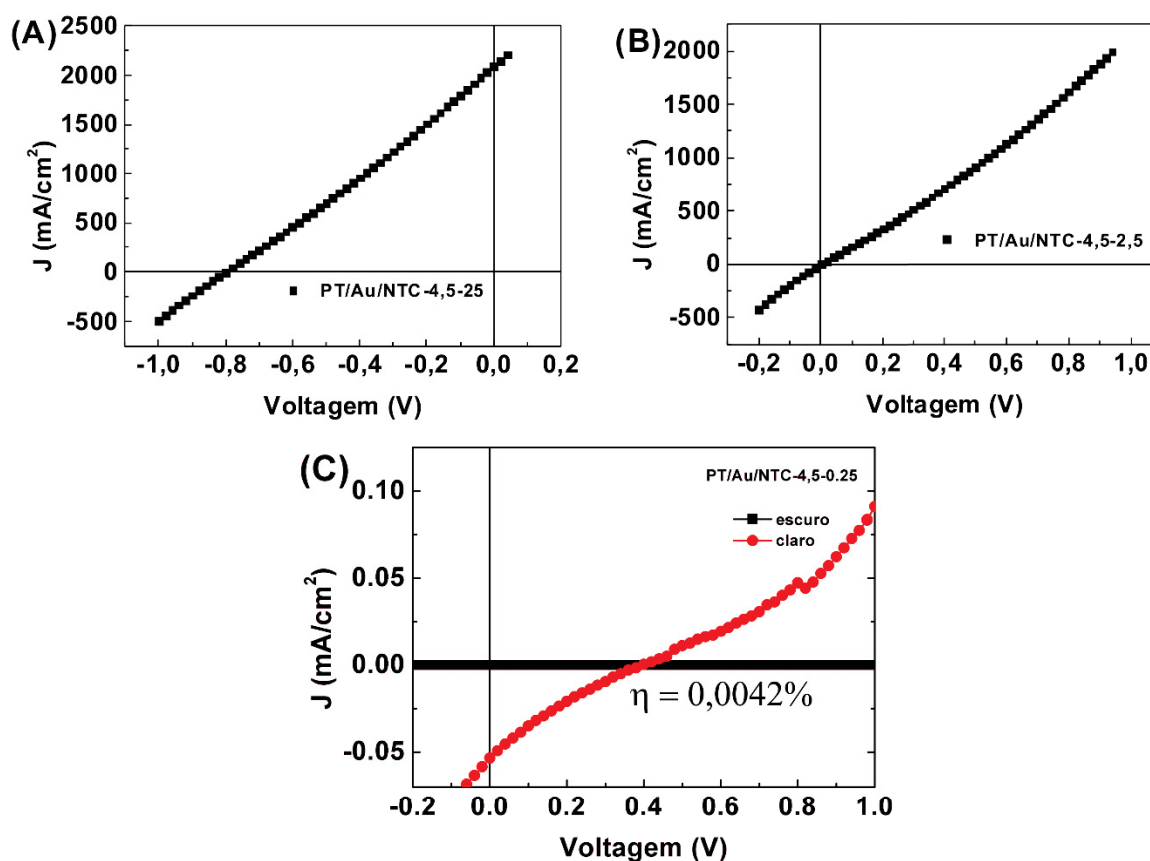
(observado pela maior quantidade de pontos brilhantes na imagem com modo *backscattering*) e a superfície do polímero com um aspecto menos rugoso. Segundo Li et al., o tratamento térmico altera a rugosidade da superfície do P3HT no estado sólido, sendo que em determinadas temperaturas a rugosidade/espessura diminui ^[157]. Kim et al. consideraram que uma das forças motrizes para mudanças na morfologia do filme P3HT:PCBM, com temperaturas acima da transição vítrea do P3HT, é o deslocamento das cadeias/moléculas dos polímeros devido à transição térmica das cadeias do P3HT.^[161] Similarmente nessas condições, outros autores reportaram a difusão de um dos materiais da camada ativa na matriz polimérica, que causou uma mudança morfológica no material.^[34, 162] Sabe-se que espessura e a interação interfacial das camadas constituintes da camada ativa exercem um papel importante na eficiência do dispositivo, uma vez que estão diretamente relacionados com a absorção de energia luminosa e difusão dos portadores de carga para geração de fotocorrente.^[154, 157, 163] Além disso, deve-se considerar que para cada material e técnica utilizada na construção dos dispositivos fotovoltaicos existe uma condição ótima entre espessura e tratamento térmico para atingir a eficiência máxima de conversão de energia.

Com base no descrito na literatura e nos resultados descritos anteriormente, infere-se então que, embora não tenha sido detectado mudanças na estrutura do PT dos filmes de PT/Au-4,5-100 após *annealing*, uma movimentação e rearranjo das cadeias do polímero deve estar ocorrendo durante o tratamento térmico do filme, permitindo que haja uma melhor interação entre os componentes da camada ativa e que isso esteja colaborando para o aumento da eficiência do dispositivo. Além disso, acredita-se que com o tratamento térmico ocorreu uma evaporação do solvente mais efetiva, promovendo maior acomodação e distribuição do filme na superfície (maior interação entre os componentes na interface PT/Au e PEDOT:PSS e PT/Au e C₆₀),^[163] e diminuindo a rugosidade do filme. Isso melhorou a dissociação dos éxcitons dentro do dispositivo e consequentemente aumentou a eficiência da célula solar. Além disso, a distribuição mais homogênea do polímero e redução da rugosidade poderia explicar a maior exposição das NPs observadas nas imagens de MEV (FIGURA 53B).

Os dispositivos fotovoltaicos construídos utilizando as amostras PT/Au/NTC com maiores quantidades de NTC (PT/Au/NTC-4,5-2,5 e PT/Au/NTC-4,5-25) apresentaram curvas com comportamento ôhmico (FIGURA 54A e FIGURA 54B, respectivamente), com correntes de valores altos na ordem de ampère, indicando que os filmes são bastante condutores e que o sistema deve ter sofrido curto circuito, muito provavelmente porque a concentração de nanotubos nos filmes ainda é grande ou pelo fato desses filmes apresentarem aglomerados de NTCs (como visto no mapeamento Raman FIGURA 36) e NPs de ouro maiores, que deixam a superfície dos filmes mais rugosa e facilitam o

fechamento de curto circuito. A FIGURA 54C mostra a curva J_xV no claro e no escuro do melhor contato utilizando o filme PT/Au/NTC-4,5-0,25.

FIGURA 54 – CURVA J_xV NO CLARO DO DISPOSITIVO UTILIZANDO (A) PT/Au/NTC-4,5-25, (B) PT/Au/NTC-4,5-2,5 E (C) CURVA J_xV NO CLARO E ESCURO DO DISPOSITIVO UTILIZANDO PT/Au/NTC-4,5-0,25. CONDIÇÕES: DISPOSITIVOS UTILIZANDO A ARQUITETURA VIDRO/FTO/PEDOT:PSS/PT/Au/NTC/C₆₀/Al SOB ILUMINAÇÃO AM 1,5G E 1000 W m² (~ 1 SOL).



FONTE: O próprio autor.

A curva J_xV no claro apresenta um perfil com formato de "S", indicando que o dispositivo apresenta tanto características de um dispositivo fotovoltaico (com um potencial de circuito aberto (V_{oc}) e uma densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}) diferentes de zero), como também apresenta um caráter resistor, exibindo uma densidade de corrente crescente no sentido negativo da tensão aplicada.

Isso indica que o dispositivo com o filme PT/Au/NTC-4,5-0,25 tem uma potencialidade como fotovoltaico. Um comparativo entre os parâmetros obtidos nas células solares construídas com as três amostras que deram resultados positivos preparadas nesse trabalho encontra-se na TABELA 5. Como pode ser observado, a introdução dos nanotubos de carbono na amostra piorou o desempenho, nas condições de preparação do

dispositivo descrito aqui. Fatores como espessura do filme, diminuição da transmitância, heterogeneidade, fechamento de curto circuito e contato entre as diferentes camadas da célula têm influência direta nesse resultado, e um estudo sistemático desses fatores deve ser realizado para que se possa compreender esse resultado.

TABELA 5 - PARÂMETROS FOTOVOLTAICOS DOS MELHORES CONTATOS DOS DISPOSITIVOS CONSTRUÍDOS COM OS FILMES PT/Au-4,5-100 E PT/Au/NTC-4,5-0,25.

Amostra	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
PT/Au-4,5-100	-0,535	0,17	30,00	0,0500
PT/Au-4,5-100* ¹	-1,088	0,23	32,90	0,0820
PT/Au/NTC-4,5-100* ²	-0,053	0,39	20,41	0,0042

*1- Annealing de 200 °C por 30 min.

*2- Amostra com 0,25 µg de NTC

Com base nos resultados obtidos até o momento, acredita-se que os dispositivos fotovoltaicos baseados em filmes de nanocompósitos entre PT/Au e PT/Au/NTC são materiais sintetizados de forma inovadora em uma única etapa, com perspectivas para aplicação em células solares orgânicas, uma vez que apresentam uma fácil processabilidade, desde a síntese até sua deposição por meio do sistema interfacial, viabilizando os custos e contribuindo para o desenvolvimento dos OPVs. Comparando com os dispositivos a base de filmes de PT desenvolvidos no grupo GQM e colaboradores [54,98] também aplicados em fotovoltaicos, o filme PT/Au-4,5-100 com *annealing* mostrou uma melhor performance, com uma eficiência três vezes maior ($\eta=0,082\%$ (esse trabalho) contra $\eta=0,027\%$ (Salvatierra et al.)^[98]).

4.4 APLICAÇÃO EM SENSORES ELETROQUÍMICOS

Em vista dos estudos eletroquímicos dos filmes PT/Au/NTC e da vasta aplicação de materiais multicomponentes com NTCs e NPs metálicas como sensores eletroquímicos reportados na literatura [72,164-166], investigou-se a potencialidade dos filmes PT/Au e PT/Au/NTC como sensores. Sabe-se que NTCs podem melhorar a performance eletroanalítica, aumentando a sensibilidade, limites de detecção, tempo de resposta e estabilidade dos eletrodos, como demonstrado nas nossas amostras, na FIGURA 45.^[71-73] As NPs de ouro por sua vez, também apresentam uma série de propriedades que ajudam no sensoriamento eletroquímico, como por exemplo atividade catalítica, estabilidade química, alta superfície de contato, biocompatibilidade e condutividade^[77,78]. Assim, a combinação desses dois materiais inseridas em uma matriz polimérica condutora, como o politiofeno, pode estabelecer um efeito sinérgico entre eles, gerando uma nova perspectiva

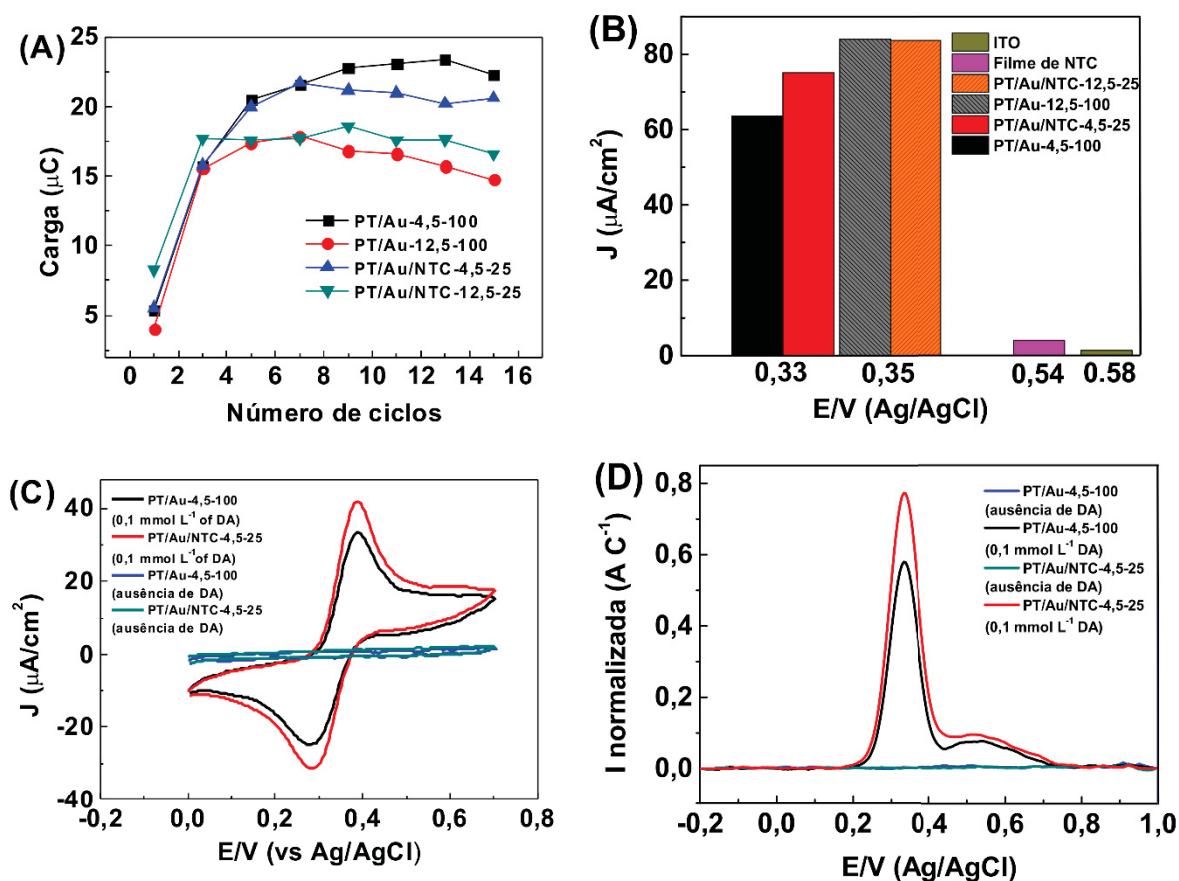
em relação a esses materiais para tal aplicação.^[75,167,168] O analito escolhido para o sensoriamento eletroquímico foi a dopamina (DA), uma biomolécula bastante estudada na área de sensores por ser um analito que apresenta potenciais de oxidação e redução brandos que podem ser facilmente detectado por eletrodos à base de carbono e, em termos mais práticos, sua detecção pode diagnosticar doenças neurodegenerativas como Parkinson, Alzheimer e a esquizofrenia.^[164,169,170]

Assim, foram escolhidos dois filmes contendo NTCs para o sensoriamento da DA, PT/Au/NTC-4,5-25 e PT/Au/NTC-12,5-25 e, como comparativo, filmes de PT/Au com o mesmo tempo de reação, além de um filme formado somente por NTC. Os filmes foram depositados em ITO e a detecção da DA foi efetuada por VC e voltametria de pulso diferencial (VPD), utilizando uma solução tampão de acetato 0,1 mol L⁻¹, pH 4,0, como eletrólito de suporte.

Primeiramente, sabendo que os filmes apresentam um comportamento eletroquímico diferenciado em meio aquoso, que expõe as NPs de ouro e degrada o polímero em potenciais acima de 1,1 V, filmes com e sem tratamento prévio do eletrodo foram testados como sensores, na qual o pré-tratamento se dá por uma VC, aplicando-se um potencial de 0,0 a 1,6 V, durante 5 ciclos. Foi observado que os filmes com pré-tratamento apresentaram picos de oxidação da DA em potenciais menores, indicando que o tratamento é vantajoso no sensoriamento eletroquímico, provavelmente porque a ciclagem torna o polímero mais poroso e as NPs de ouro mais expostas, aumentando a difusão de espécies e a ação catalítica das NPs na oxidação da DA. Fabregat et al. reportaram o uso de sensores eletroquímicos baseados em polímeros condutores (PEDOT e poli(N-metilpirrol)) e NPs de ouro na detecção de dopamina, e observaram que um pré-tratamento envolvendo ciclagens consecutivas de oxidação e redução dos eletrodos antes do sensoriamento causou uma melhora na seletividade do material, devido à deslocamentos do potencial de oxidação.^[78]

Dessa forma, foi estabelecido um protocolo de pré-tratamento dos eletrodos antes do uso, na qual efetuou-se uma ciclagem de 0,0 a 1,6 V, por 15 ciclos, a fim de garantir a estabilidade do eletrodo, como mostrado na FIGURA 55A, em que é disposto a carga do processo de redução do ouro em função do número de ciclos. Como se pode observar, em todos os filmes, a partir do oitavo ciclo o perfil voltamétrico se mantém praticamente estável.

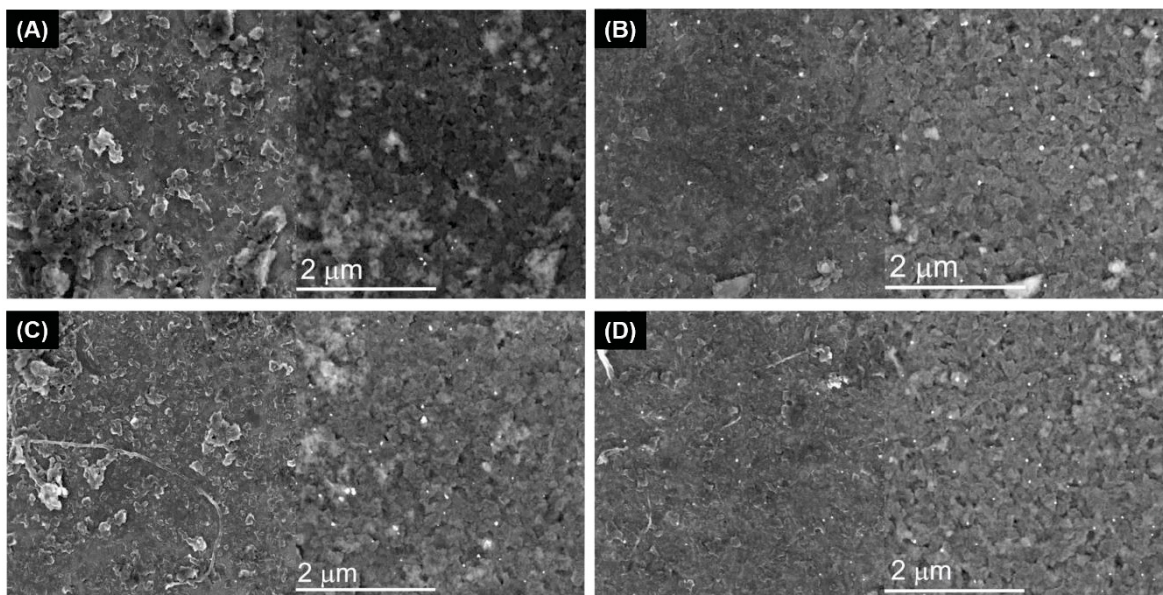
FIGURA 55 – (A) CARGA vs NÚMERO DE CICLOS DOS ELETRODOS PT/Au E PT/Au/NTC; (B) COMPARAÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE MÁXIMA DE OXIDAÇÃO DA DOPAMINA vs POTENCIAL DOS ELETRODOS DE PT/Au, PT/Au/NTC, ITO E NTC; VOLTAMETRIA DOS ELETRODOS DE PT/Au-4,5-100 E PT/Au/NTC-4,5-25 NA PRESENÇA E NA AUSÊNCIA DE DOPAMINA APLICANDO (C) VOLTAMETRIA CÍCLICA E (D) PULSO DIFERENCIAL. CONDIÇÕES: SOLUÇÃO DA 0,1 MMOL L⁻¹, SOLUÇÃO TAMPÃO DE ACETATO (pH 4,0), 50 mV s⁻¹ (vs Ag/AgCl).



FONTE: O próprio autor.

Na FIGURA 56 tem-se as imagens de MEV em elétrons secundários (à esquerda) e as imagens em modo *backscattering* (à direita) dos eletrodos PT/Au-4,5-100 e PT/Au/NTC-4,5-25 antes e após o pré-tratamento, respectivamente, na qual se observa que em os ambos os eletrodos há lixiviação do filme após as ciclagens, muito provavelmente como resultado da degradação do polímero.

FIGURA 56 - IMAGENS DE MEV COM ELÉTRONS SECUNDÁRIOS (À ESQUERDA) E MODO DE *BACKSCATTERING* (À DIREITA) DOS ELETRODOS PT/Au-4,5-100 (A) ANTES E (B) APÓS PRÉ-TRATAMENTO E PT/Au/NTC-4,5-25 (C) ANTES E (D) APÓS PRÉ-TRATAMENTO.



FONTE: O próprio autor.

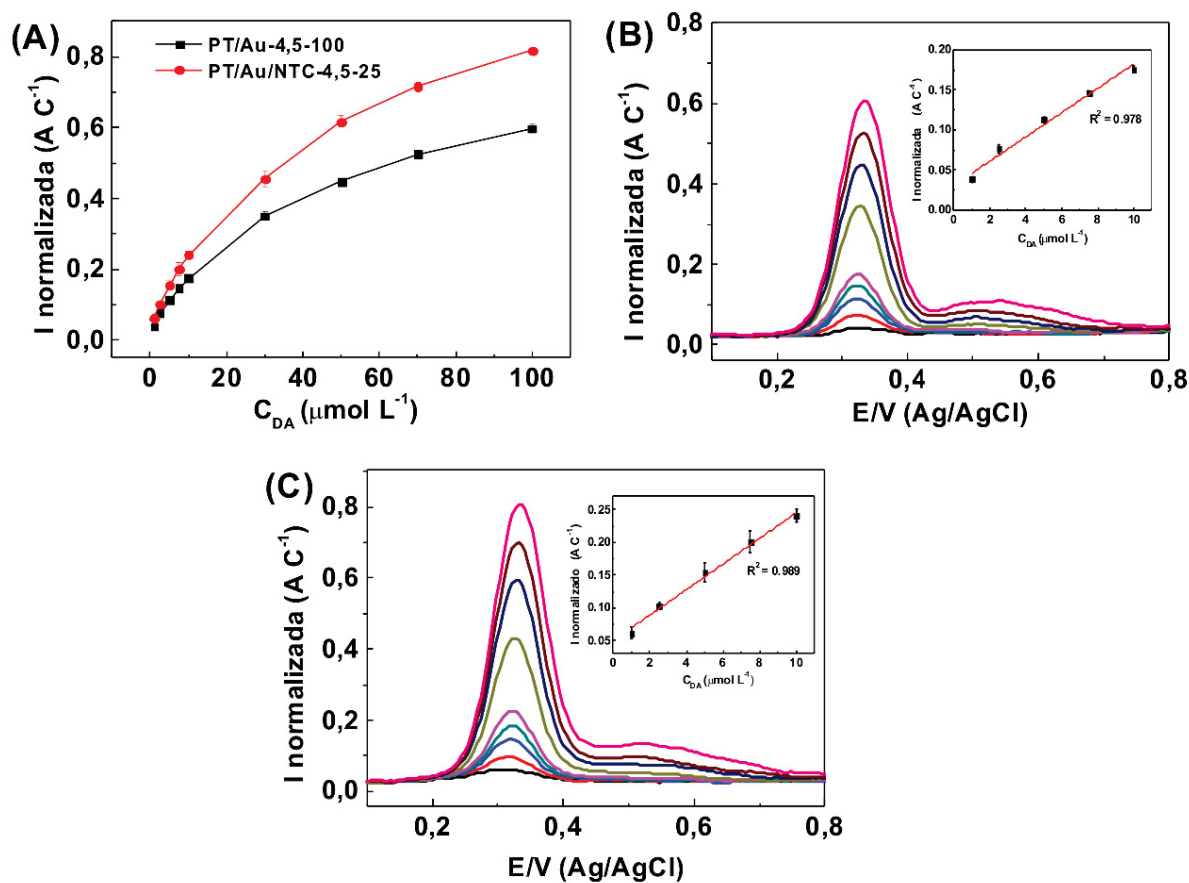
A performance dos eletrodos de PT/Au e PT/Au/NTC pré-tratados foi comparada com a performance do eletrodo de filme de NTC e com o ITO puro, utilizando uma solução de DA $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, em tampão de acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4,0, aplicando a técnica de VPS de -0,2 a 1,0 V, cujo o resultado é mostrado na FIGURA 55B. Comparando-se o desempenho dos eletrodos, os filmes compósitos de PT/Au e PT/Au/NTC apresentaram resposta muito superior, quando comparado aos eletrodos de filme de NTC e ITO, devido às maiores densidades de corrente dos picos de oxidação da DA e principalmente pelos menores valores de potenciais de oxidação, indicando que os filmes compósitos têm uma atividade promissora no sensoriamento da DA e que a presença das NPs de ouro devem exercer um papel importante, catalisando essas reações. ^[77,78,165] Comparando-se agora o desempenho dos filmes compósitos com diferentes tempos de reação, embora os filmes com 12,5 h de reação tenham tido maior valor de densidade de corrente do pico anódico, os filmes com 4,5 h demonstraram melhor resposta, considerando o menor potencial de oxidação que ocorre em 0,33 V. O deslocamento do pico de oxidação para maiores potenciais observado para os filmes com 12,5 h de reação pode ser devido à maior massa de PT formada, que dificulta o acesso do analito às NPs de ouro. Além disso, a proporção de NTC:PT é muito pequena no filme PT/Au/NTC-12,5-25, não interferindo no processo de detecção, apresentando, portanto, uma densidade de corrente muito parecida com a do filme PT/Au-12,5-100.

A FIGURA 55C mostra o perfil da VC dos filmes PT/Au-4,5-100 e PT/Au/NTC-4,5-25 na ausência e na presença de DA, ocorrendo processos de oxidação e redução

reversíveis em aproximadamente 0,39 e 0,28 V. Conforme reportado por Caetano et al., cujo trabalho envolveu a detecção de dopamina utilizando eletrodos à base de NTC/NPs de ouro, esses processos redox podem corresponder a uma reação de oxidação da dopamina com o compósito, que envolve uma troca do tipo $2e^-/2H^+$ formando assim a dopamina quinona (DAQ), como mostrado na parte introdutória na FIGURA 6.^[75] O compósito contendo NTCs apresentaram uma maior densidade de corrente do pico de oxidação da DA comparado ao filme PT/Au-4,5-100. Considerando que a técnica de VPS é mais sensível para análises eletroanalíticas, medidas utilizando essa técnica também foram realizadas para a detecção de DA, que são dispostas na FIGURA 55D. Dado que a quantidade de ouro metálico é diferente em cada filme, uma normalização dos valores das corrente obtidas das medidas de VPS foi adotada, na qual dividiu-se a corrente pela carga de redução do ouro metálico ($I(A) / Q_{Au}(C)$) no 15º ciclo da VC do pré-tratamento de cada amostra.^[171] Com isso, é possível observar um incremento em torno de 20% na densidade de corrente de pico de oxidação do eletrodo PT/Au/NTC-4,5-25 e uma maior sensibilidade ($19,492 \mu\text{AL} \mu\text{mol}^{-1}$) em relação ao eletrodo PT/Au-4,5-100 ($15,176 \mu\text{AL} \mu\text{mol}^{-1}$), revelando a contribuição dos NTCs na detecção da DA, associada à maior transferência de carga.

A fim de avaliar o comportamento dos eletrodos de PT/Au/NTC-4,5-25 e PT/Au-4,5-100 em outras concentrações de DA e avaliar a aplicação prática desses materiais, foi construída uma curva analítica de 1 a $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DA para cada eletrodo, dispostas na FIGURA 57A, na qual as medidas foram feitas com amostras em triplicata. Em ambos os eletrodos, o perfil linear da curva se dá em uma faixa de aproximadamente $1-10 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DA e depois, em concentrações maiores, os dados perdem linearidade devido a uma saturação da superfície do eletrodo, que pode ser associado à adsorção de moléculas de DA na sua superfície ou interferências de subprodutos da oxidação, diminuindo a resposta analítica.^[77] A FIGURA 57B e FIGURA 57C mostram os voltamogramas correspondentes às consecutivas adições de DA nos eletrodos PT/Au-4,5-100 e PT/Au/NTC-4,5-25, respectivamente, e o ajuste linear em detalhe na faixa de $1-10 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DA. Os parâmetros das curvas analíticas como limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e correlação linear dos dois eletrodos são resumidos na TABELA 6. O filme PT/Au/NTC-4,5-25 foi o que apresentou melhor correlação linear, com $R^2 = 0.989$ e melhores valores de LD e LQ, apontando esse eletrodo como o mais eficiente na determinação quantitativa de DA.

FIGURA 57 – (A) CURVA ANALÍTICA DE 1 A 100 $\mu\text{MOL L}^{-1}$ DE DA DOS ELETRODOS PT/Au-4,5-100 E PT/Au/NTC-4,5-25; VOLTAMOGRAMAS DE DPV COM ADIÇÕES CONSECUTIVAS DE DA E AJUSTE LINEAR DAS CURVAS NA FAIXA DE 1-10 $\mu\text{MOL L}^{-1}$ DE DA (EM DETALHE) DOS ELETRODOS (B) PT/Au-4,5-100 E (C) PT/Au/NTC-4,5-25. CONDIÇÕES: SOLUÇÃO ESTOQUE DE DA 1 MMOL L^{-1} , SOLUÇÃO TAMPÃO DE ACETATO (pH 4,0), 50 mV s^{-1} (vs Ag/AgCl).



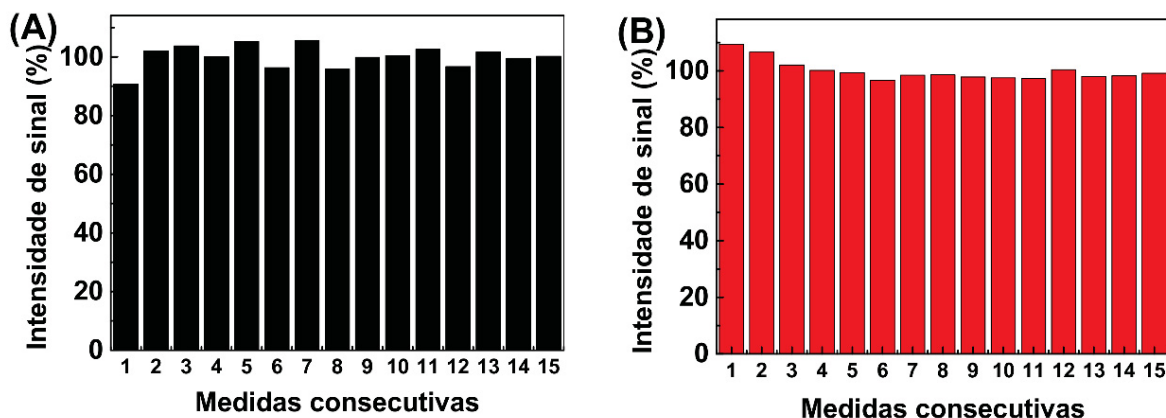
FONTE: O próprio autor.

TABELA 6 – PARÂMETROS DE VALIDAÇÃO OBTIDOS DAS CURVAS ANALÍTICAS E DOS ESTUDOS DE REPETIBILIDADE E REPRODUTIBILIDADE DOS ELETRODOS PT/Au-4,5-100 E PT/Au/NTC-4,5-25.

Eletrodo	LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	R ²	DP _{Repet} (%)	DP _{Reprod} (%)
PT/Au-4,5-100	0,73	2,45	0,978	3,92	4,93
PT/Au/NTC-4,5-25	0,69	2,30	0,989	3,57	9,51

Os estudos de repetibilidade foram efetuados com os ambos os eletrodos, na qual foram realizadas 15 medidas consecutivas na determinação de 7,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de DA, cujos gráficos são mostrados na FIGURA 58 e os valores do desvio padrão (DP) na TABELA 6.

FIGURA 58 – ESTUDO DE REPETITIBILIDADE DOS ELETRODOS PT/Au-4,5-100 E PT/Au/NTC-4,5-25, CONSIDERANDO 15 MEDIDAS CONSECUTIVAS NA PRESENÇA DE 7,5 $\mu\text{MOL L}^{-1}$. CONDIÇÕES: SOLUÇÃO TAMPÃO DE ACETATO (pH 4,0), 50 mV s^{-1} (vs Ag/AgCl).



FONTE: O próprio autor.

O eletrodo PT/Au-4,5-100 mostrou uma maior oscilação dos valores de corrente do pico de oxidação da DA ao longo das medidas, enfatizando a maior instabilidade desse eletrodo comparado aos eletrodos contendo NTCs. O decaimento do sinal depois da primeira medida observada no eletrodo PT/Au/NTC-4,5-25 pode estar relacionado ao um ligeiro envenenamento do eletrodo, que se deve a alterações na superfície do filme pela adsorção de algumas espécies em solução advindas do próprio eletrólito suporte ou até mesmo da DA e seus subprodutos, como comentado anteriormente. Já os estudos de reprodutibilidade foram realizadas com três réplicas de cada eletrodo na presença de 7,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de DA, sendo os valores de desvio padrão descritos na TABELA 6. Apesar do desvio padrão do eletrodo PT/Au/NTC-4,5-25 ser maior do que do eletrodo PT/Au-4,5-100, esses valores são razoáveis para esses eletrodos, uma vez que o método de deposição dos filmes é manual.

Outros trabalhos que estudam a detecção da dopamina utilizando eletrodos com diferentes sistemas envolvendo polímeros condutores, NPs metálicas e NTCs têm reportado desempenhos interessantes. Gao et al. demonstraram que um eletrodo modificado com filme de politiofeno desativado pôde ser eficaz na determinação de DA na presença de ácido ascórbico (AA), revelando um limite de detecção de 0,4 $\mu\text{mol L}^{-1}$, na qual a desativação do PT foi importante para a seletividade do eletrodo e também para a porosidade do filme que influenciou os processos de difusão.^[136] Ulubay e Dursun reportaram a incorporação de NPs de cobre em um filme de polipirrol utilizado para detecção de DA e ácido úrico (AU), mostrando um LD = $8,5 \times 10^{-4} \mu\text{mol L}^{-1}$ na presença de AU.^[172] Khudaish et al. mostraram pela primeira vez um eletrodo de carbono vítreo com poli(2,4,6-triamino pirimidina) (PTAP) decorado com NPs de ouro, o qual apresentou um LD = 0,017 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e uma sensibilidade de 6,58 $\mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$ para a determinação de DA na presença de altas concentrações de AU e AA, cuja performance foi relacionada a um efeito

sinérgico entre o polímero PTAP e as NPs de ouro que melhorou a eficiência catalítica do eletrodo.^[77] Vinoth et al. utilizaram NPs de ouro e NTCs de parede múltiplas funcionalizados suportados em uma matriz de N-{3(trimetóxisilil) propil} etilenodiamina, mostrando LD = 0,08 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para a dopamina na presença de AA e uma alta reprodutibilidade do eletrodo (desvio padrão ~ 2,6%), onde constatou-se que a inserção de NTCs no sistema melhora a sensibilidade do eletrodo devido às interações entre os nanotubos e as NPs de ouro.^[74] Caetano et al. também observaram uma melhora nas propriedades sensoriais de eletrodos com NTCs combinados com NPs de ouro, na qual obtiveram LD = 0,071 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e uma sensibilidade de 2,06 $\mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$ da dopamina em meio com AU e AA.^[75] Em outro trabalho, Zhang et al. desenvolveram um nanoeletrodo à base de polianilina/ouro para a detecção de DA, e atingiram um LD = 0,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em altas concentrações de AA, apresentando uma separação de 250 mV entre o potencial do pico anódico da DA e do AA, sendo um eletrodo muito promissor para detecções *in vivo* em vista do tamanho reduzido da ponta do eletrodo (aproximadamente 200 nm de raio).^[173]

Analisando os trabalhos citados acima e os resultados obtidos nesse trabalho, é visto que a potencialidade dos filmes de nanocompósitos de PT/Au/NTC ainda deve ser melhor explorada e trabalhada. Entretanto, considerando que esses eletrodos não são otimizados, os resultados foram bastante instigantes, provando que a combinação dos materiais PT, NPs de ouro e NTCs funciona para o sensoriamento eletroquímico, e que a inserção dos nanotubos foi essencial para o resultado obtido. E não somente para as aplicações mostradas aqui, mas várias outras também podem ser pesquisadas com esse material, como por exemplo, o uso como sensores de gases para o monitoramento de gases tóxicos como o dióxido de nitrogênio,^[174] aminas orgânicas voláteis e tióis,^[175] e na área biomédica, como materiais bactericidas e biosensores, devido à presença de NTCs e NPs de ouro que já oferecem as propriedades direcionadas para a exploração nesse ramo.

Dessa forma, nanocompósitos como esses sintetizados nesse trabalho obtidos diretamente na forma de filmes finos com potencialidades multifuncionais são extremamente interessantes, pois além de não se limitarem a uma utilidade específica, podem ser empregados de diversas formas, em diferentes esquemas e arquiteturas, tornando-os ainda mais versáteis. Além disso, esse trabalho provou que essa rota sintética interfacial permite a incorporação de três componentes em um só material, o que não é trivial produzir compósitos multicomponentes com um contato íntimo entre eles. Isso abre portas para a incorporação de vários outros materiais como diferentes nanopartículas metálicas, nanoestruturas de carbono, por exemplo, o grafeno, óxidos metálicos, enfim, uma engenharia de materiais multicomponentes pode ser estudada através desse método de maneira a obter-se novas propriedades e novas funcionalidades.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Mais uma vez, foi demonstrado pelo grupo de pesquisa GQM que a síntese dos nanocompósitos de PT/Au e PT/Au/NTC através do método interfacial bifásico líquido-líquido é uma rota sintética simples, fácil e que possibilita a obtenção de compósitos de PT em uma única etapa. Diferentemente de outros métodos, que produzem somente o PT em pó, a rota interfacial rende filmes finos e transparentes, que são facilmente depositáveis em diversos substratos, que viabiliza seu processamento para construção de dispositivos eletrônicos flexíveis.

O estudo das variáveis de síntese, que analisou a influência do tempo de reação, quantidade de tiofeno, a presença e a quantidade de NTC adicionado permitiu o entendimento e a elucidação do mecanismo de formação desses nanocompósitos, sendo que, controlando algumas condições, é possível obter diferentes materiais:

a) quanto ao tempo de reação e à relação tiofeno/Au³⁺: tempos de reação longos ou altas quantidade de monômero no sistema produzem maior quantidade de material na interface líquido-líquido, constituído por grandes partículas de ouro e PT com cadeias mais longas, resultantes de um maior grau de polimerização do tiofeno e crescimento anisotrópico das NPs de ouro. Consequentemente, os filmes são mais espessos, menos transparentes e heterogêneos. Já tempos de reação menores ou menores quantidades de monômero rendem menor quantidade de filme, na qual o PT é formado por cadeias curtas e mais defeituosas e as NPs de ouro são menores (<10 nm) e homogeneamente dispersas pelo polímero. Entretanto, mesmo com poucas quantidades de tiofeno, o tempo de reação prolongado favorece o crescimento das NPs de ouro. Foi observado também que o crescimento anisotrópico das NPs de ouro se deve principalmente à uma adsorção preferencial do PT à um plano específico da partícula de ouro (plano (111)), exercendo um papel de proteção nesse plano, favorecendo o crescimento nas faces menos protegidas, levando assim a um crescimento direcionado;

b) quanto à presença de NTCs: a presença de NTCs no sistema acelera a polimerização do tiofeno e rende maior quantidade de produto ao final da reação, sugerindo a ação dos nanotubos como pontos de nucleação para formação do polímero;

c) quanto à quantidade de NTCs no sistema: altas concentrações de NTCs produzem filmes heterogêneos, tornando-os espessos e com maior quantidade de aglomerados de nanotubos, que induzem a aglomeração do polímero e das NPs de ouro sobre eles.

Os estudos eletroquímicos dos nanocompósitos de PT/Au e PT/Au/NTC mostraram que filmes com NPs de ouro pequenas mostraram um deslocamento do pico anódico para maiores potenciais, devido à proteção exercida pela camada de PT contra a oxidação das NPs de ouro. Os filmes contendo NTCs apresentaram maior estabilidade

eletroquímica quando comparado com os respectivos filmes sem NTCs, na qual mantiveram 55% da carga do pico anódico com 200 ciclagens. Para todos os filmes foi observado uma mudança de cor nos estados oxidado (azul) e reduzido (marrom) devido às propriedades eletrocromicas do PT, conferindo-lhes potencialidade para aplicações diversas envolvendo a propriedade de eletrocromismo.

Na investigação da utilização desses filmes em dispositivos fotovoltaicos, foi visto que os filmes com NPs de ouro menores são os mais adequados, porque não causam curto circuito no sistema. O tratamento térmico de 200 °C, por 30 minutos, do filme PT/Au-4,5-100 rendeu a melhor eficiência fotovoltaica (~0,1%), provavelmente devido à secagem mais efetiva do solvente que proporcionou melhor interação dos constituintes da camada ativa. No caso dos filmes com NTCs, a fotoconversão só foi obtida com o filme contendo a menor quantidade de nanotubos (PT/Au/NTC-4,5-0,25), com eficiência igual a 0,0042%. Altas concentrações de NTCs nos filmes causaram curto circuito no sistema, devido ao caráter condutor dos nanotubos e à formação de aglomerados.

Nos estudos como sensores eletroquímicos, os NTCs tiveram um papel crucial no desempenho dos eletrodos. Os filmes com maior quantidade de NTC (PT/Au/NTC-4,5-25) apresentaram melhor eficiência na detecção da dopamina (DA) comparado aos filmes sem a presença de nanotubos, provavelmente devido a efeitos sinérgicos entre o NTC e as NPs de ouro que melhoraram a transferência de carga e a área eletroativa dos eletrodos. Os valores de limites de detecção foram de 0,69 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e de limite de quantificação de 2,30 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Diante dos resultados obtidos com os compósitos de PT/Au e PT/Au/NTC e das potencialidades desses filmes como materiais multifuncionais, estudos futuros podem ser realizados para otimizar as aplicações já efetuadas nesse trabalho ou explorar outras propriedades eletrônicas existentes desses compósitos, como:

(a) estudo de diferentes arquiteturas das células solares orgânicas, utilizando outros materiais como coletores de buracos/elétrons, com diferentes espessuras e tratamentos térmicos ou combinando outros materiais na camada ativa;

(b) otimização dos sensores eletroquímicos baseados no compósito PT/Au/NTC assim como o estudo do sensoriamento de outros analitos;

(c) estudo da aplicação dos compósitos como sensores sólidos de gases;

(d) desenvolvimento de filmes compósitos de PT com outros materiais, como grafeno, NPs de Ag, Cu, polímeros entre outros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CHIANG, C. K., FINCHER, C. R., PARK, Y. W., HEEGER, A. J., SHIRAKAWA, H., LOUIS, E. J., GAU, S. C., MACDIARMID, A. G., Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, p.1098-1101, 1977.
- [2] DE PAOLI, M.-A., MENESCAL, R. K., Polímeros orgânicos condutores de corrente elétrica: uma revisão. **Química Nova**, v. 9, p.133-140, 1986.
- [3] CLARKE, T. M., DURRANT, J. R., Charge Photogeneration in Organic Solar Cells. **Chemical Reviews**, v. 110, p.6736-6767, 2010.
- [4] HOPPE, H., SARICIFTCI, N. S., Organic solar cells: An overview. **Journal of Materials Research**, v. 19, p.1924-1945, 2011.
- [5] KHATAMIAN, M., FAZAYELI, M., DIVBAND, B., Preparation, characterization and photocatalytic properties of polythiophene-sensitized zinc oxide hybrid nanocomposites. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 26, p.540-547, 2014.
- [6] Quantum Interference in Transport Through Single Molecule. Disponível em: <<http://www.georglind.dk/>>. Acesso em: 12 jan. 2017.
- [7] Introduction to pericyclic reactions. Disponível em: <http://personalpages.manchester.ac.uk/staff/t.wallace/30412tw2/CHEM30412_peri_lect1.htm>. Acesso em: 12 jan. 2017.
- [8] SALVATIERRA, R. V., **Filmes Finos de Polímeros Conjugados e Nanoestruturas de Carbono obtidos em Interfaces Líquido-Líquido: Síntese, caracterização e aplicação em dispositivos fotovoltaicos**. 156 f. Tese (Doutorado em Química) - Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, **doutorado**, Química, 2014.
- [9] CHENG, Y.-J., YANG, S.-H., HSU, C.-S., Synthesis of conjugated polymers for organic solar cell applications **Chemical Reviews**, v. 109, p.5868-5923, 2009.
- [10] LE, T.-H., KIM, Y., YOON, H., Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers. **Polymers**, v. 9, p.150, 2017.
- [11] BRÉDAS, J. L., THÉMANS, B., FRIPIAT, J. G., ANDRÉ, J. M., CHANCE, R. R., Highly conducting polyparaphenylene, polypyrrole, and polythiophene chains: Anab initio study of the geometry and electronic-structure modifications upon doping. **Physical Review B**, v. 29, p.6761-6773, 1984.
- [12] BEVERINA, L., PAGANI, G. A., SASSI, M., Multichromophoric electrochromic polymers: colour tuning of conjugated polymers through the side chain functionalization approach. **Chemical Communications (Camb)**, v. 50, p.5413-5430, 2014.
- [13] DEL-OSO, J. A., MALDONADO, J. L., RAMOS-ORTÍZ, G., RODRÍGUEZ, M., GÜIZADO-RODRÍGUEZ, M., ESCALANTE, J., FRONTANA-URIBE, B. A., PÉREZ-GUTIÉRREZ, E., SANTILLAN, R., New polythiophene derivatives and enhanced photovoltaic effect by a boron compound blended with them in OPVs cells. **Synthetic Metals**, v. 196, p.83-91, 2014.
- [14] MEHMOOD, U., AL-AHMED, A., HUSSEIN, I. A., Review on recent advances in polythiophene based photovoltaic devices. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p.550-561, 2016.
- [15] ZOPPI, R. A., DE PAOLI, M.-A., Aplicações tecnológicas de polímeros condutores intrinsecamente condutores: perspectivas atuais. **Química Nova**, v. 16, p.560-569, 1993.
- [16] BREDAS, J. L., STREET, G. B., Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers. **Accounts of Chemical Research**, v. 18, p.309-315, 1985.

- [17] EL CHAAR, L., LAMONT, L. A., EL ZEIN, N., Review of photovoltaic technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p.2165-2175, 2011.
- [18] RAZYKOV, T. M., FERKIDES, C. S., MOREL, D., STEFANAKOS, E., ULLAL, H. S., UPADHYAYA, H. M., Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects. **Solar Energy**, v. 85, p.1580-1608, 2011.
- [19] KREBS, F. C., JØRGENSEN, M., Polymer and organic solar cells viewed as thin film technologies: What it will take for them to become a success outside academia. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 119, p.73-76, 2013.
- [20] JØRGENSEN, M., CARLÉ, J. E., SØNDERGAARD, R. R., LAURITZEN, M., DAGNÆS-HANSEN, N. J. A., BYSKOV, S. L., ANDERSEN, T. R., LARSEN-OLSEN, T. T., BÖTTIGER, A. P. L., ANDREASEN, B., FU, L., ZUO, L., LIU, Y., BUNDGAARD, E., ZHAN, X., CHEN, H., KREBS, F. C., The state of organic solar cells—A meta analysis. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 119, p.84-93, 2013.
- [21] CARLÉ, J. E., KREBS, F. C., Technological status of organic photovoltaics (OPV). **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 119, p.309-310, 2013.
- [22] SANTOS, L. J., ROCHA, G. P., ALVES, R. B., FREITAS, R. P., Fulereo [C₆₀]: química e aplicações. **Química Nova**, v. 33, p.680-693, 2010.
- [23] PO, R., CARBONERA, C., BERNARDI, A., TINTI, F., CAMAIONI, N., Polymer- and carbon-based electrodes for polymer solar cells: Toward low-cost, continuous fabrication over large area. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 100, p.97-114, 2012.
- [24] SILVA, R. G., CARMO, M. J., Energia solar fotovoltaica: uma proposta para melhoria da gestão energética. **International Scientific Journal**, v. 12, p.129-147, 2017.
- [25] LI, G., ZHU, R., YANG, Y., Polymer solar cells. **Nature Photonics**, v. 6, p.153-161, 2012.
- [26] GUIMARÃES, A. P. C., RIBEIRO, C. M., BASTOS, L. E. G., VALENTE, L. C. G., SILVA, P. C., OLIVIERA, R. X., **Manual de engenharia para sistemas fotovoltaicos**, CRESESB, Rio de Janeiro, 1999.
- [27] BENANTI, T. L., VENKATARAMAN, D., Organic solar cells: an overview focusing on active layer morphology. **Photosynthesis Research**, v. 87, p.73-81, 2006.
- [28] SU, Y.-W., LAN, S.-C., WEI, K.-H., Organic photovoltaics. **Materials Today**, v. 15, p.554-562, 2012.
- [29] HALLS, J. J. M., PICHLER, K., FRIEND, R. H., MORATTI, S. C., HOLMES, A. B., Exciton diffusion and dissociation in a poly(p-phenylenevinylene)/C60 heterojunction photovoltaic cell. **Applied Physics Letters**, v. 68, p.3120-3122, 1996.
- [30] MACHADO, C. T., MIRANDA, F. S., Photovoltaic Solar Energy: A Briefly Review. **Revista Virtual de Química**, v. 7, 2015.
- [31] NIELSEN, C. B., MCCULLOCH, I., Recent advances in transistor performance of polythiophenes. **Progress in Polymer Science**, v. 38, p.2053-2069, 2013.
- [32] SIRRINGHAUS, H., TESSLER, N., FRIEND, R. H., Integrated Optoelectronic Devices Based on Conjugated Polymers. **Science**, v. 280, p.1741-1744, 1998.
- [33] JAYMAND, M., HATAMZADEH, M., OMIDI, Y., Modification of polythiophene by the incorporation of processable polymeric chains: Recent progress in synthesis and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 47, p.26-69, 2015.

- [34] CHIRVASE, D., PARISI, J., HUMMELEN, J. C., DYAKONOV, V., Influence of nanomorphology on the photovoltaic action of polymer–fullerene composites. **Nanotechnology**, v. 15, p.1317-1323, 2004.
- [35] ZENG, L., TANG, C. W., CHEN, S. H., Effects of active layer thickness and thermal annealing on polythiophene: Fullerene bulk heterojunction photovoltaic devices. **Applied Physics Letters**, v. 97, p.053305, 2010.
- [36] VEERENDER, P., SAXENA, V., CHAUHAN, A. K., KOIRY, S. P., JHA, P., GUSAIN, A., CHOUDHURY, S., ASWAL, D. K., GUPTA, S. K., Probing the annealing induced molecular ordering in bulk heterojunction polymer solar cells using in-situ Raman spectroscopy. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 120, p.526-535, 2014.
- [37] ZHANG, Z.-G., ZHANG, S., MIN, J., CHUI, C., ZHANG, J., ZHANG, M., LI, Y., Conjugated Side-Chain Isolated Polythiophene: Synthesis and Photovoltaic Application. **Macromolecules**, v. 45, p.113-118, 2012.
- [38] INGANAS, O., SALANECK, W. R., LAAKSO, J.-E. Ö., THERMOCHROMIC AND SOLVATOCHROMIC EFFECTS IN POLY(3-HEXYLTHIOPHENE). **Synthetic Metals**, v. 22, p.395-406, 1988.
- [39] BABEL, A., JENEKHE, S. A., Alkyl chain length dependence of the field-effect carrier mobility in regioregular poly(3-alkylthiophene)s. **Synthetic Metals**, v. 148, p.169-173, 2005.
- [40] PROSA, T. J., WINOKUR, M. J., MOULTON, J., SMITH, P., HEEGER, A. J., X-ray Structural Studies of Poly(3-alkylthiophenes) An Example of an Inverse Comb. **Macromolecules**, v. 25, p.4364-4372, 1992.
- [41] KOVACIK, P., WILLIS, S. M., MATICHAK, J. D., ASSENDER, H. E., WATT, A. A. R., Effect of side groups on the vacuum evaporation of polythiophenes for organic electronics. **Organic Electronics**, v. 13, p.687-696, 2012.
- [42] ARRANZ-ANDRÉS, J., BLAU, W. J., Enhanced device performance using different carbon nanotube types in polymer photovoltaic devices. **Carbon**, v. 46, p.2067-2075, 2008.
- [43] HABISREUTINGER, S. N., LEIJTENS, T., EPERON, G. E., STRANKS, S. D., NICHOLAS, R. J., SNAITH, H. J., Carbon nanotube/polymer composites as a highly stable hole collection layer in perovskite solar cells. **Nano Letters**, v. 14, p.5561-5568, 2014.
- [44] PUNETHA, V. D., RANA, S., YOO, H. J., CHAURASIA, A., MCLESKEY, J. T., RAMASAMY, M. S., SAHOO, N. G., CHO, J. W., Functionalization of carbon nanomaterials for advanced polymer nanocomposites: A comparison study between CNT and graphene. **Progress in Polymer Science**, v. 67, p.1-47, 2017.
- [45] MITTAL, G., DHAND, V., RHEE, K. Y., PARK, S.-J., LEE, W. R., A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p.11-25, 2015.
- [46] ANSARI, M. O., KUMAR, R., ANSARI, S. A., ANSARI, S. P., BARAKAT, M. A., ALSHAHRIE, A., CHO, M. H., Anion selective pTSA doped polyaniline@graphene oxide-multiwalled carbon nanotube composite for Cr(VI) and Congo red adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 496, p.407-415, 2017.
- [47] YAN, J., UDDIN, M. J., DICKENS, T. J., OKOLI, O. I., Carbon nanotubes (CNTs) enrich the solar cells. **Solar Energy**, v. 96, p.239-252, 2013.
- [48] GARAI, A., NANDI, A. K., Multiwalled carbon nanotube/polyaniline thermoreversible gel composites. **Synthetic Metals**, v. 159, p.1710-1716, 2009.
- [49] LI, J., LIU, J., GAO, C., CHEN, G., Nanocomposite Hole-Extraction Layers for Organic Solar Cells. **International Journal of Photoenergy**, v. 2011, p.1-5, 2011.

- [50] LI, L., QIN, Z.-Y., LIANG, X., FAN, Q.-Q., LU, Y.-Q., WU, W.-H., ZHU, M.-F., Facile fabrication of core-shell structure carbon nanotube polyaniline nanocomposites. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p.5502-5507, 2009.
- [51] ZARBIN, A. J. G., OLIVEIRA, M. M., Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): *Quo vadis?* **Química Nova**, v. 36, p.1533-1539, 2013.
- [52] HATCHETT, D. W., JOSOWICZ, M., Composites of intrinsically conducting polymers as sensing nanomaterials. **Chemical Reviews**, v. 80, p.2377-2395, 2008.
- [53] HOSSEINI, T., KOUKLI, N. 2016. Carbon Nanotube–Polymer Composites: Device Properties and Photovoltaic Applications. *Carbon nanotubes - Current Progress of their polymer composites*. InTechOpen, Rijeka, Croatia.
- [54] CANESTRARO, C. D., SCHNITZLER, M. C., ZARBIN, A. J. G., DA LUZ, M. G. E., ROMAN, L. S., Carbon nanotubes based nanocomposites for photocurrent improvement. **Applied Surface Science**, v. 252, p.5575-5578, 2006.
- [55] OLIVEIRA, M. M., CASTRO, E. G., CANESTRARO, C. D., ZANCHET, D., UGARTE, D., ROMAN, L. S., ZARBIN, A. J. G., A simple two-phase route to silver nanoparticles-polyaniline structures **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p.17063-17069, 2006.
- [56] SANFELICE, R. C., PAVINATTO, A., GONÇALVES, V. C., CORREA, D. S., MATTOSO, L. H. C., BALOGH, D. T., Synthesis of a nanocomposite containing a water-soluble polythiophene derivative and gold nanoparticles. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 54, p.1245-1254, 2016.
- [57] HAN, J., WANG, M., HU, Y., ZHOU, C., GUO, R., Conducting polymer-noble metal nanoparticle hybrids: Synthesis mechanism application. **Progress in Polymer Science**, v. 70, p.52-91, 2017.
- [58] ZANG, L., QIU, J., YANG, C., SAKAI, E., Preparation and application of conducting polymer/Ag/clay composite nanoparticles formed by in situ UV-induced dispersion polymerization. **Scientific Reports**, v. 6, p.20470, 2016.
- [59] ZARE, Y., SHABANI, I., Polymer/metal nanocomposites for biomedical applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 60, p.195-203, 2016.
- [60] LIM, E. L., YAP, C. C., MATTERIDI, M. A., TEH, C. H., MOHD YUSOFF, A. R. B., HJ JUMALI, M. H., A review of recent plasmonic nanoparticles incorporated P3HT: PCBM organic thin film solar cells. **Organic Electronics**, v. 36, p.12-28, 2016.
- [61] NOTARIANNI, M., VERNON, K., CHOU, A., ALJADA, M., LIU, J., MOTTA, N., Plasmonic effect of gold nanoparticles in organic solar cells. **Solar Energy**, v. 106, p.23-37, 2014.
- [62] KOZANOGLU, D., APAYDIN, D. H., CIRPAN, A., ESENTURK, E. N., Power conversion efficiency enhancement of organic solar cells by addition of gold nanostars, nanorods, and nanospheres. **Organic Electronics**, v. 14, p.1720-1727, 2013.
- [63] DANIEL, M.-C., ASTRUC, D., Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. **Chemical Reviews**, v. 104, p.293-346, 2004.
- [64] EUSTIS, S., EL-SAYED, M. A., Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. **Chemical Society Reviews**, v. 35, p.209-217, 2006.
- [65] LU, L., LUO, Z., XU, T., YU, L., Cooperative Plasmonic Effect of Ag and Au Nanoparticles on Enhancing Performance of Polymer Solar Cells. **Nano Letters**, v. 13, p.59-64, 2012.

- [66] QIAO, L., WANG, D., ZUO, L., YE, Y., QIAN, J., CHEN, H., HE, S., Localized surface plasmon resonance enhanced organic solar cell with gold nanospheres. **Applied Energy**, v. 88, p.848-852, 2011.
- [67] STRATAKIS, E., KYMAKIS, E., Nanoparticle-based plasmonic organic photovoltaic devices. **Materials Today**, v. 16, p.133-146, 2013.
- [68] ATWATER, H. A., POLMAN, A., Plasmonics for improved photovoltaic devices. **Nature Materials**, v. 9, p.205-213, 2010.
- [69] ANDRADE-NETO, A. V., RIBEIRO NETO, A., JORIO, A., Relação de dispersão para os plásmo-polárítos de superfície em uma interface plana metal/dielétrico. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 39, 2017.
- [70] VIGNAROUBAN, K., XU, X., ARVAY, A., HSU, K., KANNAN, A. M., Heat transfer fluids for concentrating solar power systems – A review. **Applied Energy**, v. 146, p.383-396, 2015.
- [71] WANG, F., GU, H., SWAGER, T. M., Carbon Nanotube-Polythiophene Chemiresistive Sensors for Chemical Warfare Agents. **Journal of American Chemical Society**, v.130, p.5392-5393, 2008.
- [72] BHAKTA, A. K., MASCARENHAS, R. J., D'SOUZA, O. J., SATPATI, A. K., DETRICHE, S., MEKHALIF, Z., DALHALLE, J., Iron nanoparticles decorated multi-wall carbon nanotubes modified carbon paste electrode as an electrochemical sensor for the simultaneous determination of uric acid in the presence of ascorbic acid, dopamine and L-tyrosine. **Materials Science Engineering C**, v. 57, p.328-337, 2015.
- [73] SAJID, M., NAZAL, M. K., MANSHA, M., ALSHARAA, A., JILLANI, S. M. S., BASHEER, C., Chemically modified electrodes for electrochemical detection of dopamine in the presence of uric acid and ascorbic acid: A review. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 76, p.15-29, 2016.
- [74] VINOTH, V., WU, J. J., ASIRI, A. M., ANANDAN, S., Simultaneous detection of dopamine and ascorbic acid using silicate network interlinked gold nanoparticles and multi-walled carbon nanotubes. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 210, p.731-741, 2015.
- [75] CAETANO, F. R., FELIPPE, L. B., ZARBIN, A. J. G., BERGAMINI, M. F., MARCOLINO-JUNIOR, L. H., Gold nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes produced by biphasic modified method and dopamine sensing application. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 243, p.43-50, 2017.
- [76] SALAVAGIONE, H. J., DÍEZ-PASCUAL, A. M., LÁZARO, E., VERA, S., GÓMEZ-FATOU, M. A., Chemical sensors based on polymer composites with carbon nanotubes and graphene: the role of the polymer. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, p.14289-14328, 2014.
- [77] KHUDAISH, E. A., AL-NOFLI, F., RATHER, J. A., AL-HINAAI, M., LAXMAN, K., KYAW, H. H., AL-HARTHY, S., Sensitive and selective dopamine sensor based on novel conjugated polymer decorated with gold nanoparticles. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 761, p.80-88, 2016.
- [78] FABREGAT, G., ARMELIN, E., ALEMAN, C., Selective detection of dopamine combining multilayers of conducting polymers with gold nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 118, p.4669-4682, 2014.
- [79] SALVATIERRA, R. V., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., One-pot synthesis and processing of transparent, conducting, and freestanding carbon nanotubes/polyaniline composite films. **Chemistry of Materials**, v. 22, p.5222-5234, 2010.

- [80] LEE, J. M., LEE, S. J., JUNG, Y. J., KIM, J. H., Fabrication of nano-structured polythiophene nanoparticles in aqueous dispersion. **Current Applied Physics**, v. 8, p.659-663, 2008.
- [81] RYU, H. W., KIM, Y. S., KIM, J. H., CHEONG, I. W., Direct synthetic route for water-dispersible polythiophene nanoparticles via surfactant-free oxidative polymerization. **Polymer**, v. 55, p.806-812, 2014.
- [82] LEE, S. J., LEE, J. M., CHEONG, I. W., LEE, H., KIM, J. H., A facile route of polythiophene nanoparticles via Fe³⁺-catalyzed oxidative polymerization in aqueous medium. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 46, p.2097-2107, 2008.
- [83] JEON, S. S., YANG, S. J., LEE, K.-J., IM, S. S., A facile and rapid synthesis of unsubstituted polythiophene with high electrical conductivity using binary organic solvents. **Polymer**, v. 51, p.4069-4076, 2010.
- [84] SURUCU, O., BOLAT, G., ABACI, S., Electropolymerization of thiophene on gold nanoparticle modified electrode in aqueous media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 701, p.20-24, 2013.
- [85] AMBADE, R. B., AMBADE, S. B., SHRESTHA, N. K., SALUNKHE, R. R., LEE, W., BAGDE, S. S., KIM, J. H., STADLER, F. J., YAMAUCHI, Y., LEE, S.-H., Controlled growth of polythiophene nanofibers in TiO₂nanotube arrays for supercapacitor applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, p.172-180, 2017.
- [86] ZHANG, H., HU, Z., LI, M., HU, L., JIAO, S., A high-performance supercapacitor based on a polythiophene/multiwalled carbon nanotube composite by electropolymerization in an ionic liquid microemulsion. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, p.17024-17030, 2014.
- [87] HOYOS, M., TURNER, M. L., NAVARRO, O., Recent Advances in Polythiophene Synthesis by Palladium-Catalyzed Cross-Coupling reactions. **Curr. Org. Chem.**, v. 15, p.3263-3290, 2011.
- [88] PARK, J. H., KO, J. M., PARK, O. O., KIM, D.-W., Capacitance properties of graphite/polypyrrole composite electrode prepared by chemical polymerization of pyrrole on graphite fiber. **J. Power Sources**, v. 105, p.20-25, 2002.
- [89] OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., Carbon nanotubes decorated with both gold nanoparticles and polythiophene **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p.18783-18786, 2008.
- [90] KARIM, M. R., YEUM, J. H., LEE, M. S., LIM, K. T., Synthesis of conducting polythiophene composites with multi-walled carbon nanotube by the γ -radiolysis polymerization method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 112, p.779-782, 2008.
- [91] GUO, Q., ZOU, S., LI, J., LI, D., JIAO, H., SHI, J., Facile synthesis of morphology- and size-controllable polythiophene/gold composites in aqueous medium. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 16, p.1-11, 2014.
- [92] ZHANG, Z., ZHENG, T., XU, J., ZENG, H., Polythiophene/Bi₂MoO₆: A novel conjugated polymer/nanocrystal hybrid composite for photocatalysis. **Journal of Materials Science**, v. 51, p.3846-3853, 2016.
- [93] SINGH, B., DOONG, R.-A., CHAUHAN, D. S., DUBEY, A. K., ANSHUMALI, Synthesis and characterization of Fe₃O₄/Polythiophene hybrid nanocomposites for electroanalytical application. **Materials Chemistry and Physics**, v. 205, p.462-469, 2018.
- [94] MA, G., LIANG, X., LI, L., QIAO, R., JIANG, D., DING, Y., CHEN, H., Cu-doped zinc oxide and its polythiophene composites: preparation and antibacterial properties. **Chemosphere**, v. 100, p.146-151, 2014.

- [95] LUO, J., NIU, H.-J., WU, W.-J., WANG, C., BAI, X.-D., WANG, W., Enhancement of the efficiency of dye-sensitized solar cell with multi-wall carbon nanotubes/polythiophene composite counter electrodes prepared by electrodeposition. **Solid State Sciences**, v. 14, p.145-149, 2012.
- [96] FU, C., ZHOU, H., LIU, R., HUANG, Z., CHEN, J., KUANG, Y., Supercapacitor based on electropolymerized polythiophene and multi-walled carbon nanotubes composites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 132, p.596-600, 2012.
- [97] KARIM, M. R., LEE, C. J., LEE, M. S., Synthesis and characterization of conducting polythiophene/carbon nanotubes composites. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 44, p.5283-5290, 2006.
- [98] SALVATIERRA, R. V., CAVA, C. E., ROMAN, L. S., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J., The total chemical synthesis of polymer/graphene nanocomposite films. **Chemical Communications (Camb)**, v. 52, p.1629-1632, 2016.
- [99] FONSACA, J. E. S., DOMINGUES, S. H., ORTH, E. S., ZARBIN, A. J. G., Air stable black phosphorous in polyaniline-based nanocomposite. **Scientific Reports**, v. 7, p.10165, 2017.
- [100] DOMINGUES, S. H., SALVATIERRA, R. V., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J., Transparent and conductive thin films of graphene/polyaniline nanocomposites prepared through interfacial polymerization. **Chemical Communications (Camb)**, v. 47, p.2592-2594, 2011.
- [101] SALVATIERRA, R. V., CAVA, C. E., ROMAN, L. S., ZARBIN, A. J. G., ITO-free and flexible organic photovoltaic device based on high transparent and conductive polyaniline/carbon nanotube thin films. **Advanced Functional Materials**, v. 23, p.1490-1499, 2013.
- [102] NOSSOL, E., ZARBIN, A. J. G., Transparent films from carbon nanotubes/Prussian blue nanocomposites: preparation, characterization, and application as electrochemical sensors. **Jornal of Materials Chemistry**, v. 22, p.1824-1833, 2012.
- [103] HUSMANN, S., NOSSOL, E., ZARBIN, A. J. G., Carbon nanotube/Prussian blue paste electrodes: Characterization and study of key parameters for application as sensors for determination of low concentration of hydrogen peroxide. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 192, p.782-790, 2014.
- [104] NOSSOL, E., ZARBIN, A. J. G., Electrochromic properties of carbon nanotubes/Prussian blue nanocomposite films. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 109, p.40-46, 2013.
- [105] NEIVA, E. G., OLIVEIRA, M. M., BERGAMINI, M. F., MARCOLINO, L. H., JR., ZARBIN, A. J., One material, multiple functions: graphene/Ni(OH)₂ thin films applied in batteries, electrochromism and sensors. **Scientific Reports**, v. 6, p.33806, 2016.
- [106] SCHNITZLER, M. C., OLIVEIRA, M. M., UGARTE, D., ZARBIN, A. J. G., One-step route to iron oxide-filled carbon nanotubes and bucky-onions based on the pyrolysis of organometallic precursors. **Chemical Physics Letters**, v. 381, p.541-548, 2003.
- [107] CAVA, C. E., **Sensores de gases utilizando nanotubos de carbono e o estudo estrutural do óxido de ferro hematita**. 119 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.
- [108] EISING, M., **Dispositivos sensores de gases baseados no nanocompósito nanotubos de carbono/polianilina**. 79 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

- [109] LIMA, L. F., **Eletrodos transparentes e flexíveis baseados em compósitos de grafeno oxidado**: preparação, caracterização e aplicação em células solares orgânicas. 116 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.
- [110] PANDA, B. R., CHATTOPADHYAY, A., A water-soluble polythiophene-Au nanoparticle composite for pH sensing. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 316, p.962-967, 2007.
- [111] JUNG, Y. J., GOVINDAIAH, P., PARK, T.-J., LEE, S. J., RYU, D. Y., KIM, J. H., CHEONG, I. W., Luminescent gold-poly(thiophene) nanoaggregates prepared by one-step oxidative polymerization. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, p.9770, 2010.
- [112] FLORENZANO, F. H., Perspectivas atuais para a obtenção controlada de polímeros e sua caracterização. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, p.100-105, 2008.
- [113] ALVES, M. R. A., CALADO, H. D. R., MATENCIO, T., DONNICI, C. L., Oligômeros e polímeros derivados do tiofeno: síntese e aplicações. **Química Nova**, v. 33, p.2165-2175, 2010.
- [114] ZHAI, L., MCCULLOUGH, R. D., Regioregular polythiophene/gold nanoparticle hybrid materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, p.141-143, 2004.
- [115] KAN, C., ZHU, X., WANG, G., Single-Crystalline Gold Microplates: Synthesis, Characterization, and Thermal Stability. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p.4651-4656, 2006.
- [116] LIM, B., CAMARGO, P. H. C., XIA, Y., Mechanistic study of the synthesis of Au nanotadpoles, nanokites, and microplates by reducing aqueous HAuCl_4 with poly(vinylpyrrolidone). **Langmuir**, v. 24, p.10437-10442, 2008.
- [117] CHEN, F., SHI, G., ZHANG, J., FU, M., Raman spectroscopic studies on the structural changes of electrosynthesized polythiophene films during the heating and cooling processes. **Thin Solid Films**, v. 424, p.283-290, 2003.
- [118] ZERBI, G., CHIERICHETTI, B., INGÄNAS, O., Vibrational spectra of oligothiophenes as model of polythiophenes. **Journal of Chemical Physics**, v. 94, p.4637-4645, 1991.
- [119] AKIMOTO, M., FURUKAWA, Y., TAKEUCHI, H., HARADA, I., SOMA, Y., SOMA, M., Correlation between vibrational spectra and electrical conductivity of polythiophene. **Synthetic Metals**, v. 15, p.353-360, 1986.
- [120] LOUARN, G., MEVELLEC, J.-Y., BUISSON, J. P., LEFRANT, S., Comparison of the vibrational properties of polythiophene and polyalkylthiophenes **Synthetic Metals**, v. 55-57, p.587-592, 1993.
- [121] GROENEWOUND, L. M. H., ENGBERS, G. H. M., TERLINGEN, J. G. A., WORMEESTER, H., FEIJEN, J., Pulsed plasma polymerization of thiophene. **Langmuir**, v. 16, p.6278-6286, 2000.
- [122] FURUKAWA, Y., AKIMOTO, M., HARADA, I., Vibrational key bands and electrical conductivity of polythiophene **Synthetic Metals**, v. 18, p.151-156, 1987.
- [123] YONG, C., RENYUAN, Q., IR and Raman studies of polythiophene prepared by electrochemical polymerization **Solid State Communications**, v. 54, p.211-213, 1985.
- [124] GUO, Z., ZHANG, Y., XU, A., WANG, M., HUANG, L., XU, K., GU, N., Layered assemblies of single crystal gold nanoplates direct room temperature synthesis and mechanistic study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p.12638-12645, 2008.

- [125] CHEN, C.-C., HSU, C.-H., KUO, P.-L., Effects of alkylated polyethylenimines on the formation of gold nanoplates. **Langmuir**, v. 23, p.6801-6806, 2007.
- [126] LU, M.-D., YANG, S.-M., Syntheses of polythiophene and titania nanotube composites. **Synthetic Metals**, v. 154, p.73-76, 2005.
- [127] KELKAR, D., CHOURASIA, A., Structural properties of polythiophene doped with FeCl₃. **Chemistry and Chemical Technology**, v. 5, p.309-315, 2011.
- [128] HENRY, M. C., HSUEH, C.-C., TIMKO, B. P., FREUND, M. S., Reaction of Pyrrole and Chlorauric Acid A New Route to Composite Colloids. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 148, p.D155, 2001.
- [129] PEI, L., MORI, K., ADACHI, M., Formation Process of Two-Dimensional Networked Gold Nanowires by Citrate Reduction of AuCl₄⁻ and the Shape Stabilization. **Langmuir**, v. 20, p.7837-7843, 2004.
- [130] STEIN, B., ZOPES, D., SCHMUDDE, M., SCHNEIDER, R., MOHSEN, A., GORONCY, C., MATHUR, S., GRAF, C., Kinetics of aggregation and growth processes of PEG-stabilised mono- and multivalent gold nanoparticles in highly concentrated halide solutions. **Faraday Discuss**, v. 181, p.85-102, 2015.
- [131] HA, T. H., KOO, H. J., CHUNG, B. H., Shape-Controlled Syntheses of Gold Nanoprisms and Nanorods Influenced by Specific Adsorption of Halide Ions. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p.1123-1130, 2007.
- [132] MAGNUSSEN, O. M., Ordered anion adlayers on metal electrode surfaces. **Chemical Reviews**, v. 102, p.679-725, 2002.
- [133] MILLSTONE, J. E., WEI, W., JONES, M. R., YOO, H., MIRKIN, C. A., Iodide ions control seed-mediated growth of anisotropic gold nanoparticles. **Nano Letters**, v. 8, p.2526-2529, 2008.
- [134] XIAO, J., QI, L., Surfactant-assisted, shape-controlled synthesis of gold nanocrystals. **Nanoscale**, v. 3, p.1383-1396, 2011.
- [135] CHENG, J., GE, L., XIONG, B., HE, Y., Investigation of pH effect on gold nanorod synthesis. **Journal of Chinese Chemical Society**, v. 58, p.822-827, 2011.
- [136] GAO, Z., YAP, D., ZHANG, Y., Voltammetric determination of dopamine in a mixture of dopamine and ascorbic acid at a deactivated polythiophene film modified electrode. **Analytical Sciences**, v. 14, p.1059-1063, 1998.
- [137] TOURILLON, G., GARNIER, F., ELECTROCHEMICAL DOPING OF POLYTHIOPHENE IN AQUEOUS MEDIUM. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 161, p.407-414, 1984.
- [138] JOHANSSON, T., MAMMO, W., SVENSSON, M., ANDERSSON, M. R., INGANÄS, O., Electrochemical bandgaps of substituted polythiophenes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, p.1316-1323, 2003.
- [139] CIRIC-MARJANOVIC, G., MENTUS, S., Charge-discharge characteristics of polythiophene as a cathode active material in a rechargeable battery. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 28, p.103-106, 1998.
- [140] SENTHILKUMAR, B., THENAMIRTHAM, P., KALAI SELVAN, R., Structural and electrochemical properties of polythiophene. **Applied Surface Science**, v. 257, p.9063-9067, 2011.
- [141] RONCALI, J., LEMAIRE, M., GARREAU, R., GARNIER, F., Enhancement of the mean conjugation length in conducting polythiophenes **Synthetic Metals**, v. 18, p.139-144, 1987.
- [142] WANG, J., Infrared spectroelectrochemical studies on deactivation of polythiophene films **Electrochimica Acta**, v. 39, p.417-429, 1994.
- [143] GEVAERD, A., CAETANO, F. R., OLIVEIRA, P. R., ZARBIN, A. J. G., BERGAMINI, M. F., MARCOLINO-JUNIOR, L. H., Thiol-capped gold nanoparticles: Influence of capping amount on electrochemical behavior and potential application

as voltammetric sensor for diltiazem. **Sensors and Actuators, B**, v. 220, p.673-678, 2015.

[144] XIAO, L., WILDGOOSE, G. G., COMPTON, R. G., Sensitive electrochemical detection of arsenic (III) using gold nanoparticle modified carbon nanotubes via anodic stripping voltammetry. **Anallutica Chimica Acta**, v. 620, p.44-49, 2008.

[145] OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., Carbon nanotubes decorated with both AuNP and polythiophene. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p.18783-18786, 2008.

[146] LI, X. G., LI, J., HUANG, M. R., Facile optimal synthesis of inherently electroconductive polythiophene nanoparticles. **Chemistry - A European Journal**, v. 15, p.6446-6455, 2009.

[147] JORIO, A., Raman Spectroscopy in Graphene-Based Systems: Prototypes for Nanoscience and Nanometrology. **ISRN Nanotechnology**, v. 2012, p.1-16, 2012.

[148] FILHO, A. G. S., JORIO, A., SAMSONIDZE, G. G., DRESSELHAUS, G., SAITO, R., DRESSELHAUS, M. S., Raman spectroscopy for probing chemically/physically induced phenomena in carbon nanotubes. **Nanotechnology**, v. 14, p.1130-1139, 2003.

[149] SHIMADA, T., SUGAI, T., FANTINI, C., SOUZA, M., CANÇADO, L. G., JORIO, A., PIMENTA, M. A., SAITO, R., GRÜNEIS, A., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S., OHNO, Y., MIZUTANI, T., SHINOHARA, H., Origin of the 2450cm⁻¹ Raman bands in HOPG, single-wall and double-wall carbon nanotubes. **Carbon**, v. 43, p.1049-1054, 2005.

[150] CHIEU, T. C., DRESSELHAUS, M. S., ENDO, M., Raman studies of benzene-derived graphite fibers. **Physical Review B**, v. 26, p.5867-5877, 1982.

[151] ELMAN, B. S., SHAYEGAN, M., DRESSELHAUS, M. S., MAZUREK, H., DRESSELHAUS, G., Structural characterization of ion-implanted graphite. **Physical Review B**, v. 25, p.4142-4156, 1982.

[152] INAGAKI, C. S., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., Direct and one-step synthesis of polythiophene/gold nanoparticles thin films through liquid/liquid interfacial polymerization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 516, p.498-510, 2018.

[153] NELSON, J., **The Physics of Solar Cells**, Imperial College Press, 2003.

[154] GU, Z., KANTO, T., TSUCHIYA, K., SHIMOMURA, T., OGINO, K., Annealing Effect on Performance and Morphology of Photovoltaic Devices Based on Poly(3-hexylthiophene)-b-Poly(ethylene oxide). **Jornal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 49, p.2645-2652, 2011.

[155] MCNEILL, C. R., HALLS, J. J. M., WILSON, R., WHITING, G. L., BERKEBILE, S., RAMSEY, M. G., FRIEND, R. H., GREENHAM, N. C., Efficient Polythiophene/Polyfluorene Copolymer Bulk Heterojunction Photovoltaic Devices: Device Physics and Annealing Effects. **Advanced Functional Materials**, v. 18, p.2309-2321, 2008.

[156] EBADIAN, S., GHOLAMKHASS, B., SHAMBAYATI, S., HOLDCROFT, S., SERVATI, P., Effects of annealing and degradation on regioregular polythiophene-based bulk heterojunction organic photovoltaic devices. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 94, p.2258-2264, 2010.

[157] LI, G., SHROTRIYA, V., YAO, Y., YANG, Y., Investigation of annealing effects and film thickness dependence of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene). **Journal of Applied Physics**, v. 98, p.043704, 2005.

[158] KIM, Y., COOK, S., TULADHAR, S. M., CHOULIS, S. A., NELSON, J., DURRANT, J. R., BRADLEY, D. D. C., GILES, M., MCCULLOCH, I., HA, C.-S., REE, M., A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films

and high-efficiency polythiophene:fullerene solar cells. **Nature Materials**, v. 5, p.197-203, 2006.

[159] GAO, Y., GREY, J. K., Resonance Chemical Imaging of Polythiophene/Fullerene Photovoltaic Thin Films: Mapping Morphology-Dependent Aggregated and Unaggregated C=C Species. **Journal of American Chemical Society**, v. 131, p.9654-9662, 2009.

[160] GAO, Y., MARTIN, T. P., THOMAS, A. K., GREY, J. K., Resonance Raman Spectroscopic- and Photocurrent Imaging of Polythiophene/Fullerene Solar Cells. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, p.178-182, 2010.

[161] KIM, Y., CHOULIS, S. A., NELSON, J., BRADLEY, D. D. C., Composition and annealing effects in polythiophene/fullerene solar cells. **Journal of Materials Science**, v. 40, p.1371-1376, 2005.

[162] LI, G., SHROTRIYA, V., HUANG, J., YAO, Y., MORIARTY, T., EMERY, K., YANG, Y., High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. **Nature Materials**, v. 4, p.864-868, 2005.

[163] LI, G., YAO, Y., YANG, H., SHROTRIYA, V., YANG, G., YANG, Y., "Solvent Annealing" Effect in Polymer Solar Cells Based on Poly(3-hexylthiophene) and Methanofullerenes. **Advanced Functional Materials**, v. 17, p.1636-1644, 2007.

[164] KUTLUAY, A., ASLANOGLU, M., An electrochemical sensor prepared by sonochemical one-pot synthesis of multi-walled carbon nanotube-supported cobalt nanoparticles for the simultaneous determination of paracetamol and dopamine. **Analytical Chimica Acta**, v. 839, p.59-66, 2014.

[165] ABDELWAHAB, A. A., SHIM, Y.-B., Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, uric acid and folic acid based on activated graphene/MWCNT nanocomposite loaded Au nanoclusters. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 221, p.659-665, 2015.

[166] OCHIAI, L. M., AGUSTINI, D., FIGUEIREDO-FILHO, L. C. S., BANKS, C. E., MARCOLINO-JUNIOR, L. H., BERGAMINI, M. F., Electroanalytical thread-device for estriol determination using screen-printed carbon electrodes modified with carbon nanotubes. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 241, p.978-984, 2017.

[167] CAETANO, F. R., CARNEIRO, E. A., AGUSTINI, D., FIGUEIREDO-FILHO, L. C. S., BANKS, C. E., BERGAMINI, M. F., MARCOLINO-JUNIOR, L. H., Combination of electrochemical biosensor and textile threads: A microfluidic device for phenol determination in tap water. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 99, p.382-388, 2018.

[168] POLETTI PAPI, M. A., CAETANO, F. R., BERGAMINI, M. F., MARCOLINO-JUNIOR, L. H., Facile synthesis of a silver nanoparticles/polypyrrole nanocomposite for non-enzymatic glucose determination. **Materials Science Engineering C**, v. 75, p.88-94, 2017.

[169] YUAN, D., CHEN, S., YUAN, R., ZHANG, J., LIU, X., An ECL sensor for dopamine using reduced graphene oxide/multiwall carbon nanotubes/gold nanoparticles. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 191, p.415-420, 2014.

[170] AL-GRAITI, W., YUE, Z., FOROUGH, J., HUANG, X. F., WALLACE, G., BAUGHMAN, R., CHEN, J., Probe Sensor Using Nanostructured Multi-Walled Carbon Nanotube Yarn for Selective and Sensitive Detection of Dopamine. **Sensors (Basel)**, v. 17, 2017.

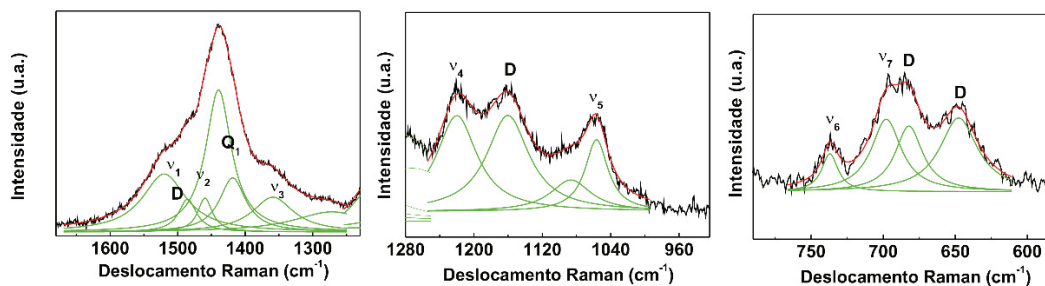
[171] CONWAY, B. E., Electrochemical oxide film formation at noble metals as a surface-chemical process. **Progress in Surface Science**, v. 49, p.331-452, 1995.

[172] ULUBAY, S., DURSUN, Z., Cu nanoparticles incorporated polypyrrole modified GCE for sensitive simultaneous determination of dopamine and uric acid. **Talanta**, v. 80, p.1461-1466, 2010.

- [173] ZHANG, Y., LIN, L., FENG, Z., ZHOU, J., LIN, Z., Fabrication of a PANI/Au nanocomposite modified nanoelectrode for sensitive dopamine nanosensor design. **Electrochimica Acta**, v. 55, p.265-270, 2009.
- [174] NAVALE, S. T., MANE, A. T., KHUSPE, G. D., CHOUGULE, M. A., PATIL, V. B., Room temperature NO₂ sensing properties of polythiophene films. **Synthetic Metals**, v. 195, p.228-233, 2014.
- [175] ZHAO, D., LI, L., NIU, W., CHEN, S., Highly conductive polythiophene films doped with chloroauric acid for dual-mode sensing of volatile organic amines and thiols. **Sensors and Actuators, B**, v. 243, p.380-387, 2017.
- [176] GRACE, A. N., PANDIAN, K., One pot synthesis of polymer protected gold nanoparticles and nanoprisms in glycerol. **Colloids Surfaces A**, v. 290, p.138-142, 2006.
- [177] CRUZ, V. S. D., SOARES, V., Determinação experimental da constante de Boltzmann a partir da curva característica corrente-voltagem de um diodo. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 37, p.1311, 2015.
- [178] Resistance and Resistors (último acesso em 24 Setembro 2018).
- [179] YAMAMOTO, N. A. D., **Células solares orgânicas baseadas nas estruturas heterojunção em bicamada e heterojunção de volume**. 133 f. Tese (Doutorado em Física) - Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, **Doutorado**, Departamento de Física, 2014.
- [180] YAMAMOTO, N. A. D., MACEDO, A. G., ROMAN, L. S., Thickness Effect on F8T2/C60 Bilayer Photovoltaic Devices. **Journal of Nanotechnology**, v. 2012, p.1-5, 2012.

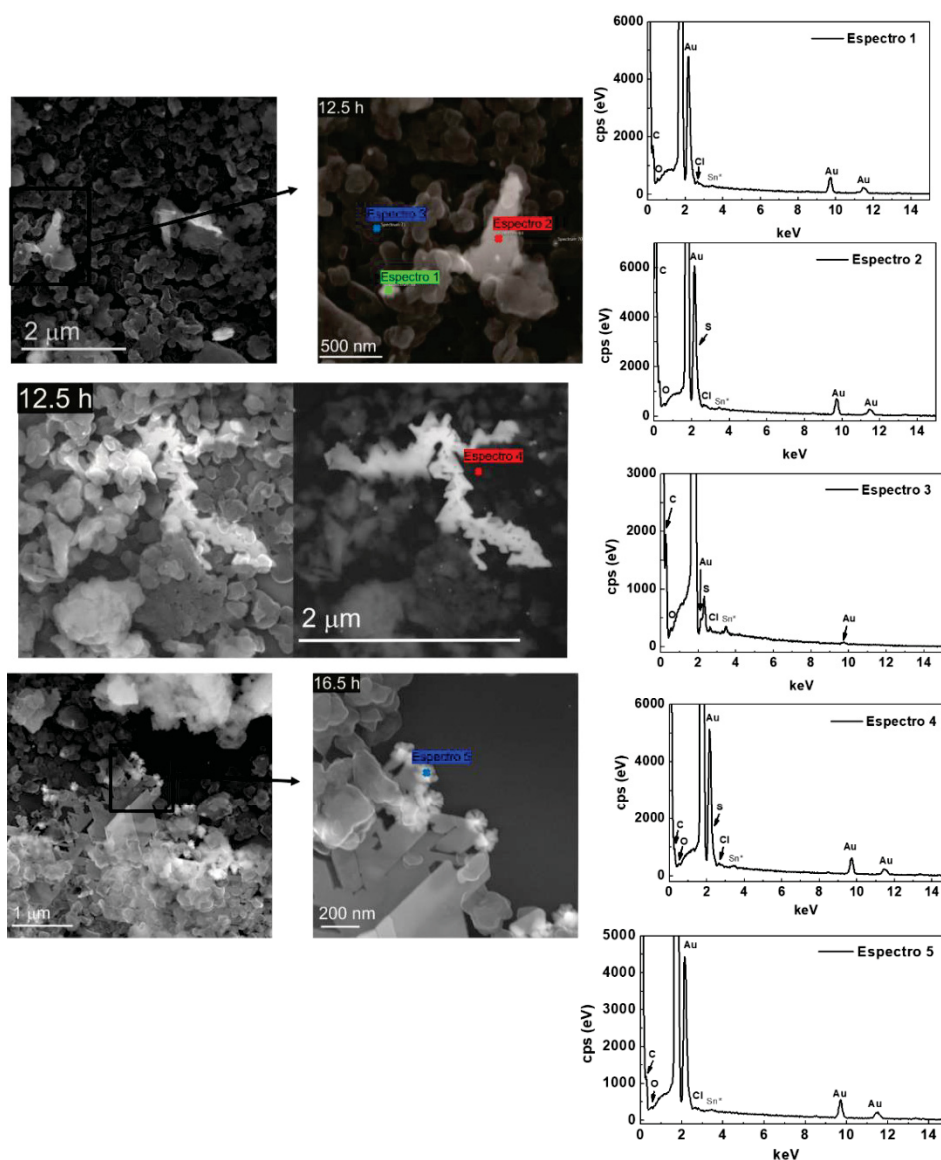
APÊNDICE I

FIGURA A1 – REPRESENTAÇÃO DO RESULTADO DAS DECONVOLUÇÕES LORENTZIANAS APLICADA EM UM ESPECTRO RAMAN DO FILME PT/Au-8,5-100 EM DIFERENTES REGIÕES. ESSA DECONVOLUÇÃO FOI ADOTADA PARA OS DEMAIS FILMES SINTETIZADOS NESSE TRABALHO.



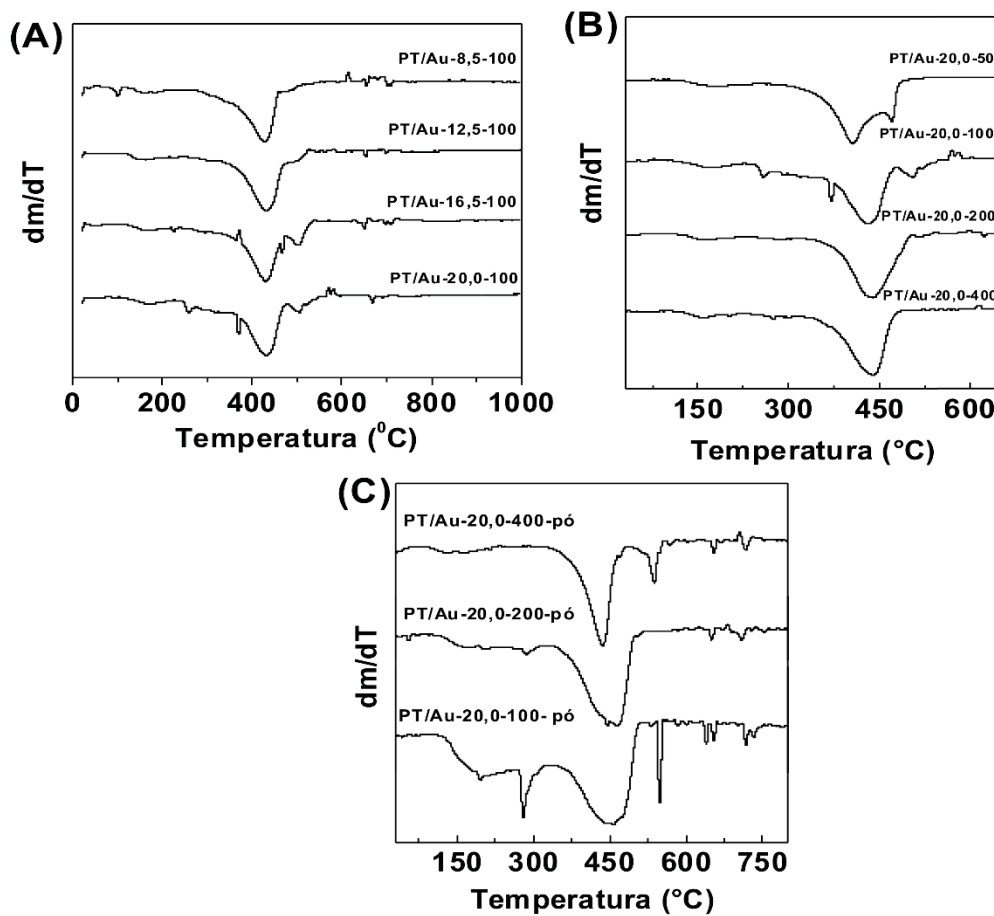
FONTE: O próprio autor.

FIGURA A2 – ESPECTROS PONTUAIS DE EDS DOS FILMES PT/Au-12,5-100 E PT/Au-16,5-100.



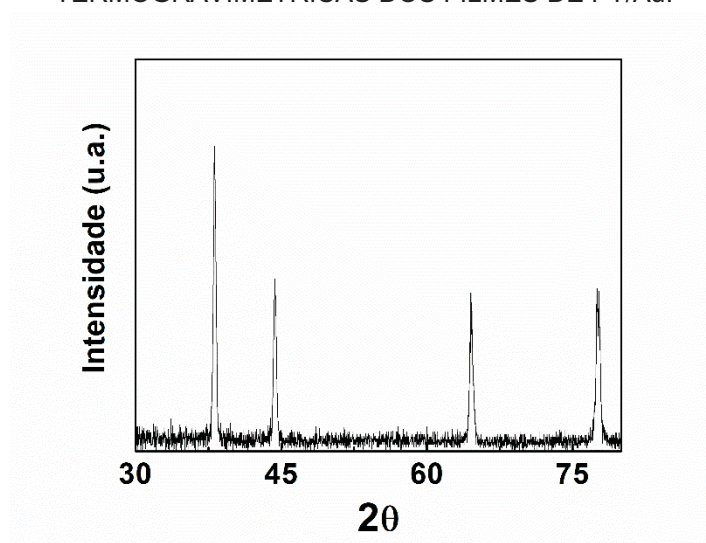
FONTE: O próprio autor.

FIGURA A3 – DERIVADAS DAS CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DOS FILMES DE PT/Au COM (A) DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO E (B) DIFERENTES VOLUMES DE TIOFENO.



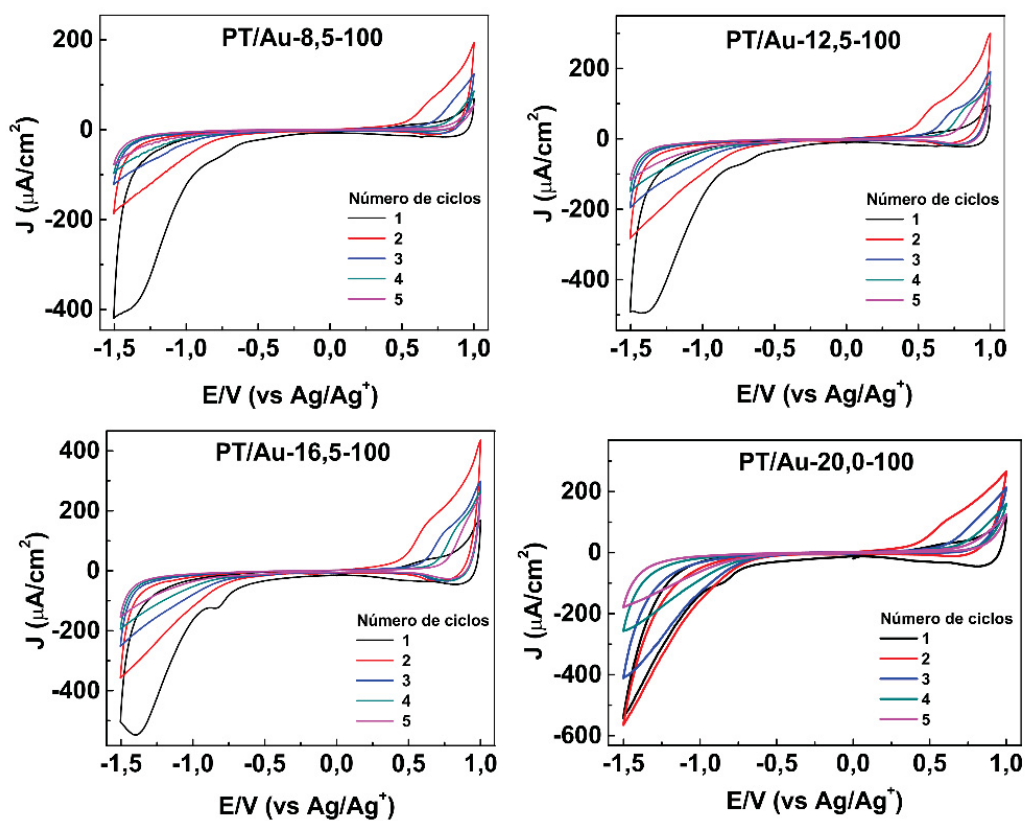
FONTE: O próprio autor.

FIGURA A4 – PERFIL DO DIFRATOGRAMA DO RESÍDUO APÓS AS ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS DOS FILMES DE PT/Au.



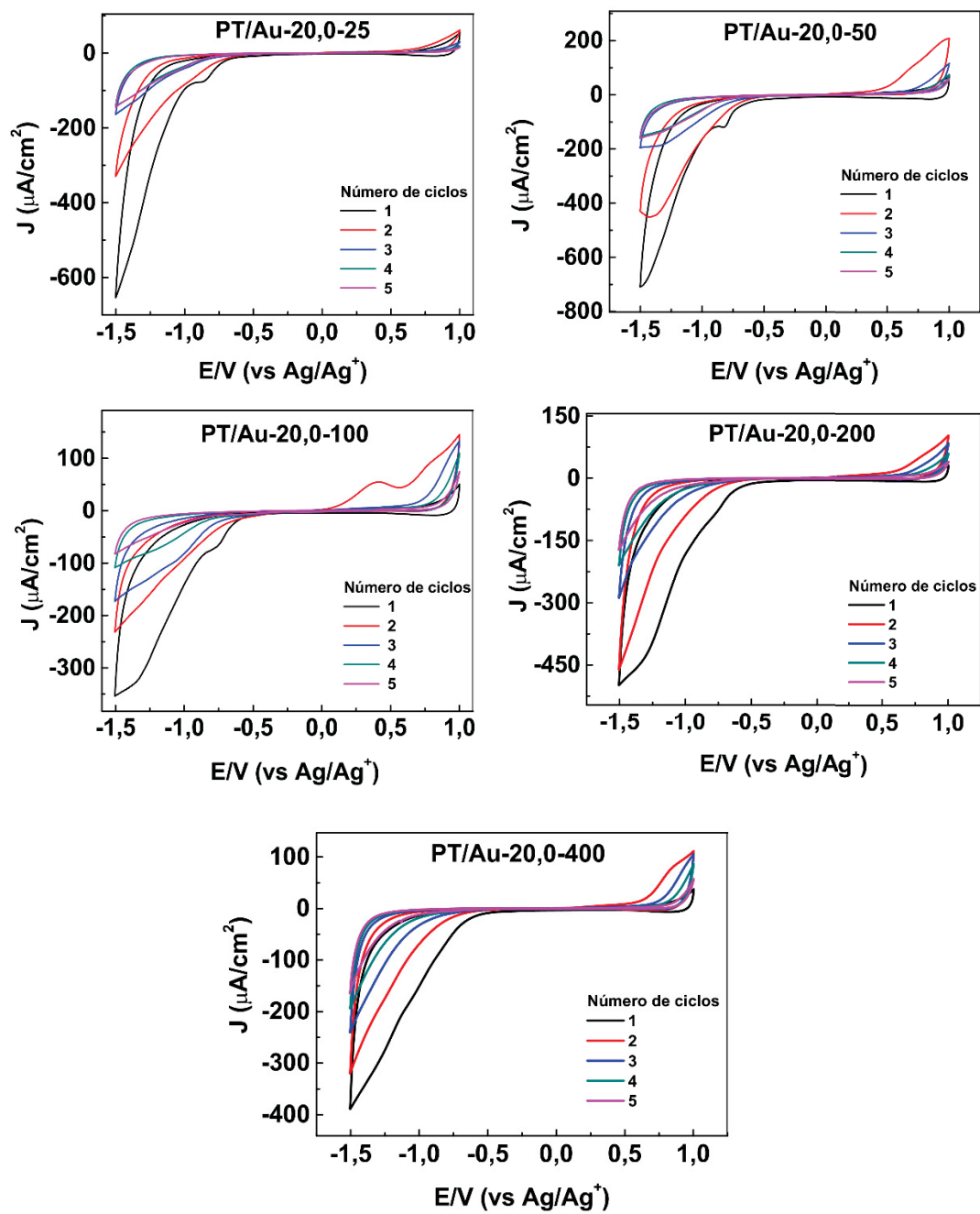
FONTE: O próprio autor.

FIGURA A5 - VC DOS FILMES DE PT/Au COM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO.
CONDIÇÕES: 0,1 M LiClO₄ EM CH₃CN, -1,5 A 1,0 V, vs Ag/Ag⁺, 30 mV s⁻¹.



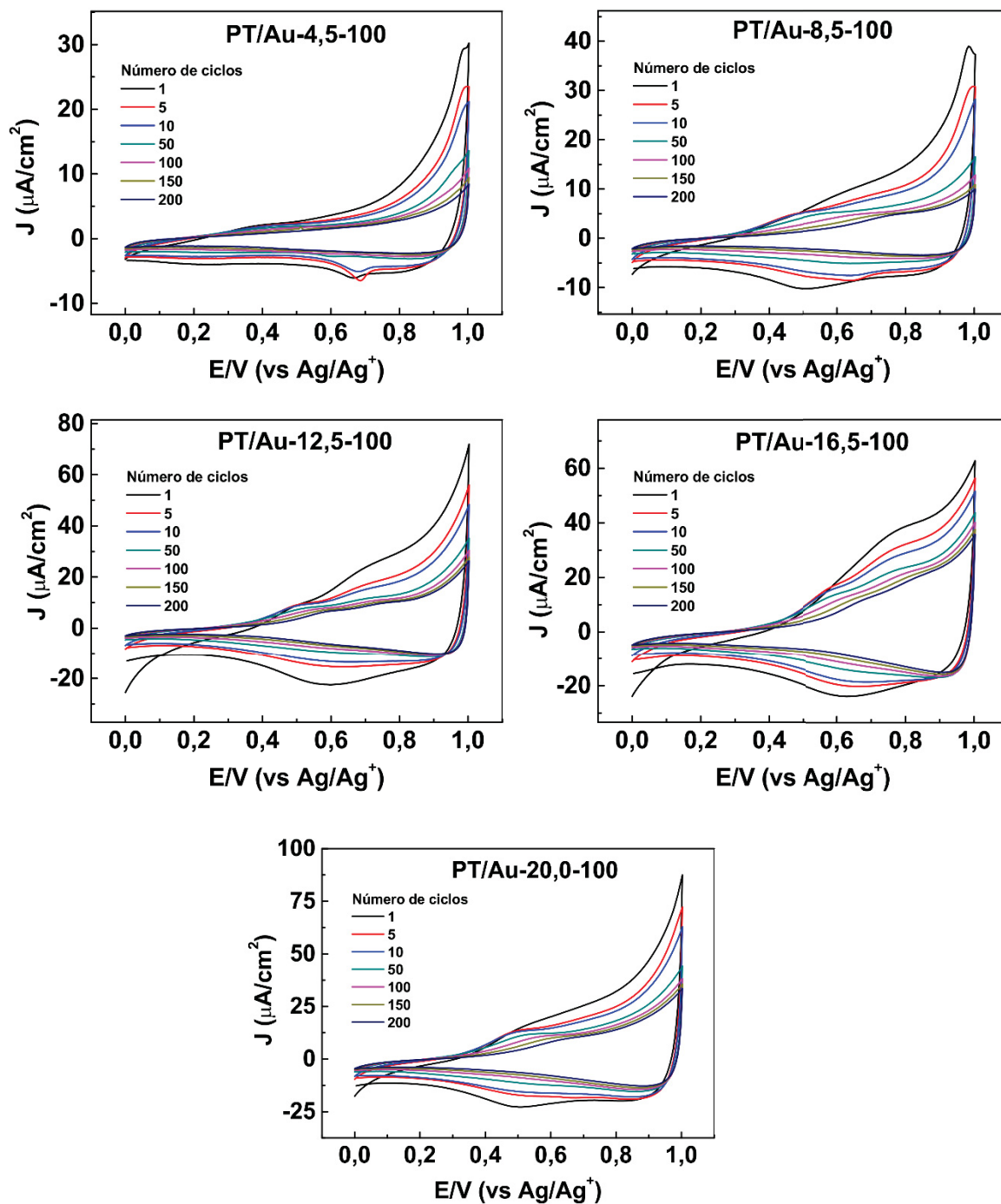
FONTE: O próprio autor.

FIGURA A6 - VC DOS FILMES DE PT/Au COM DIFERENTES QUANTIDADES DE TIOFENO.
 CONDIÇÕES: 0,1 M LiClO₄ EM CH₃CN, -1,5 A 1,0 V, vs Ag/Ag⁺, 30 mV s⁻¹.



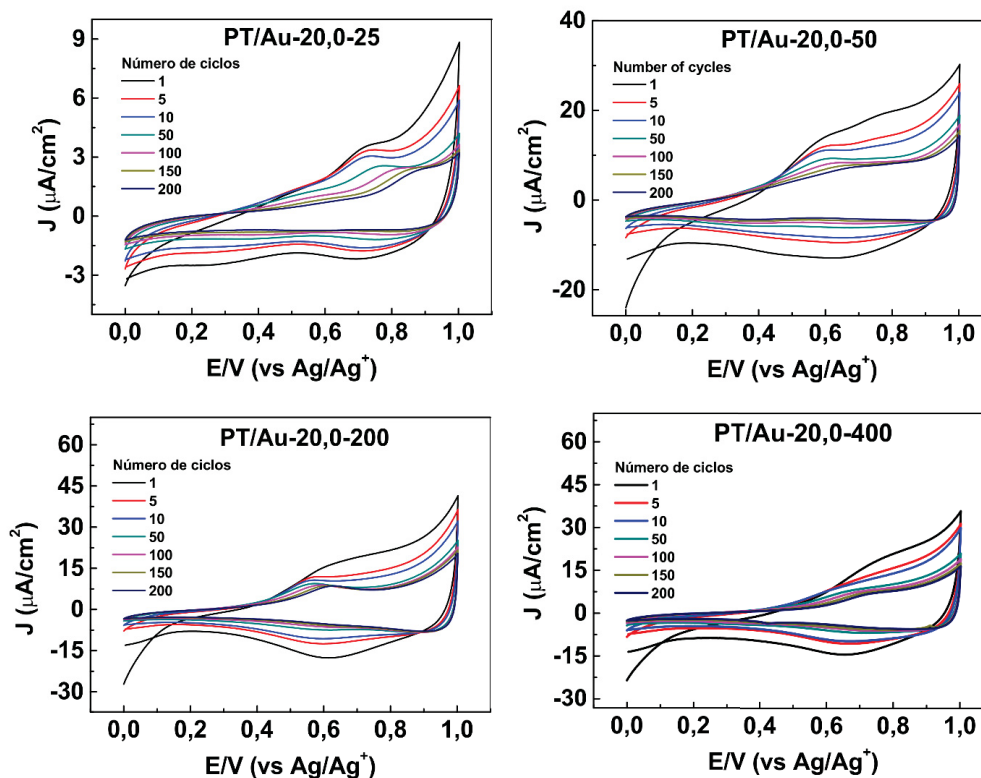
FONTE: O próprio autor.

FIGURA A7 – VC DOS FILMES DE PT/Au COM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO.
CONDIÇÕES: 0,1 M LiClO₄ EM CH₃CN, 0,0 A 1,0 V, vs Ag/Ag⁺, 30 mV s⁻¹.



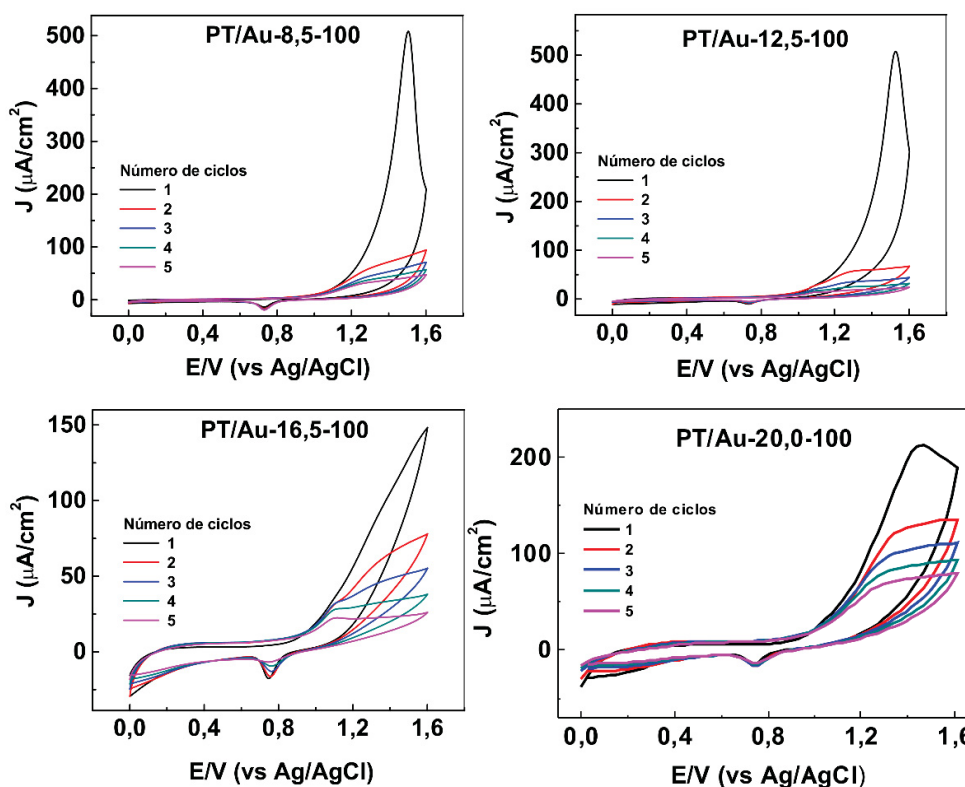
FONTE: O próprio autor.

FIGURA A8 – VC DOS FILMES DE PT/Au COM DIFERENTES QUANTIDADES DE TIOFENO. CONDIÇÕES: 0,1 M LiClO₄ EM CH₃CN, 0,0 A 1,0 V, vs Ag/Ag⁺, 30 mV s⁻¹.



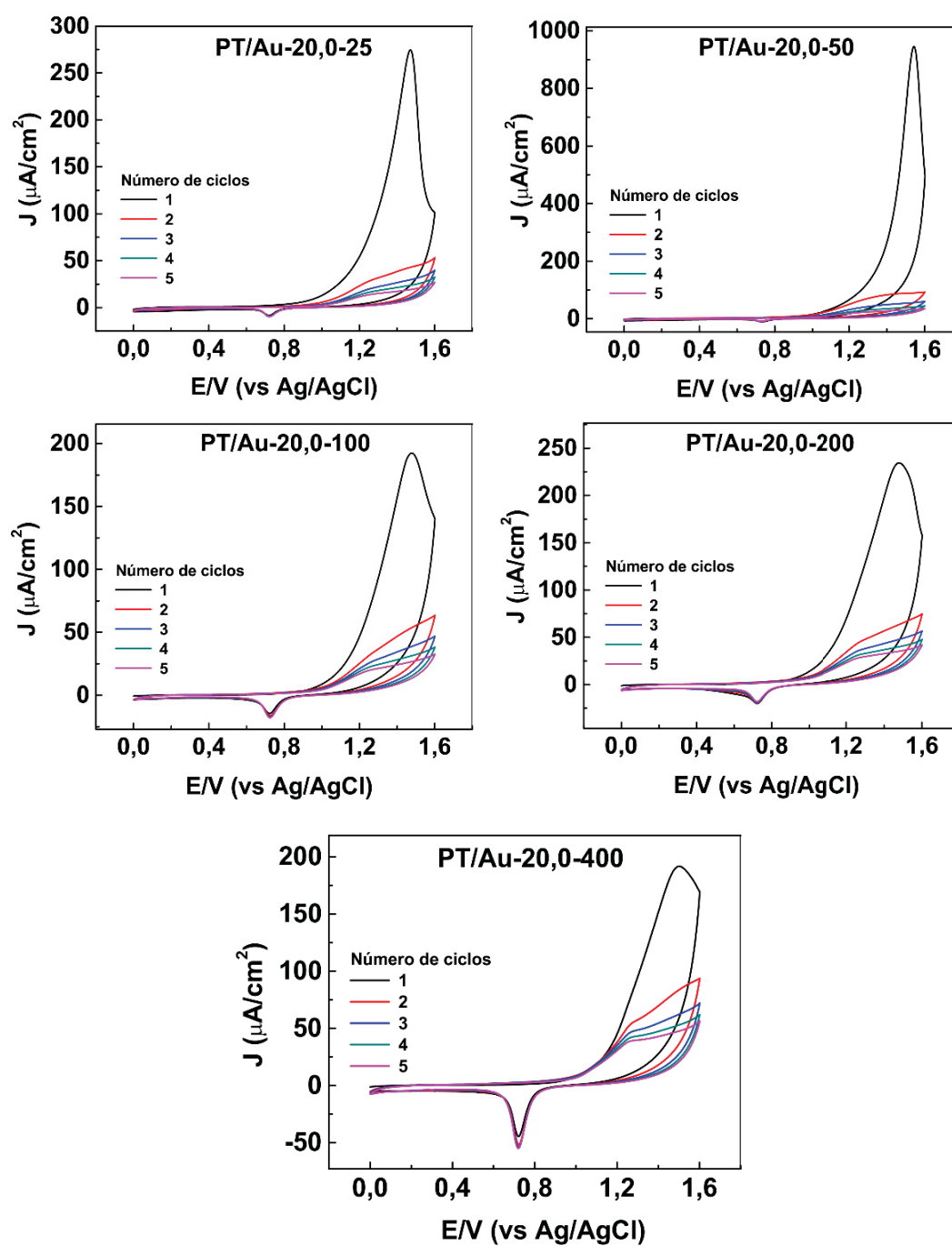
FONTE: O próprio autor.

FIGURA A9 - VC DOS FILMES DE PT/Au COM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO. CONDIÇÕES: 0,1 M TAMPÃO FOSFATO, pH 3,0, 0,0 A 1,0 V, vs Ag/AgCl, 30 mV s⁻¹.



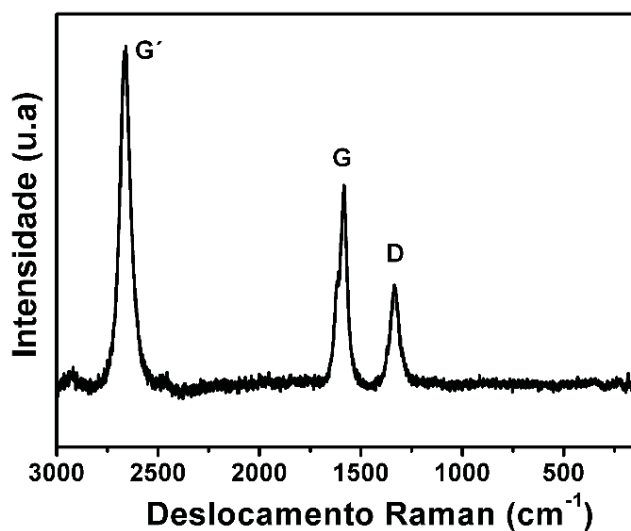
FONTE: O próprio autor.

FIGURA A10 - VC DOS FILMES DE PT/Au COM QUANTIDADES DE TIOFENO. CONDIÇÕES: 0,1 M TAMPÃO FOSFATO, pH 3,0, 0,0 A 1,0 V, vs Ag/AgCl, 30 mV s⁻¹.



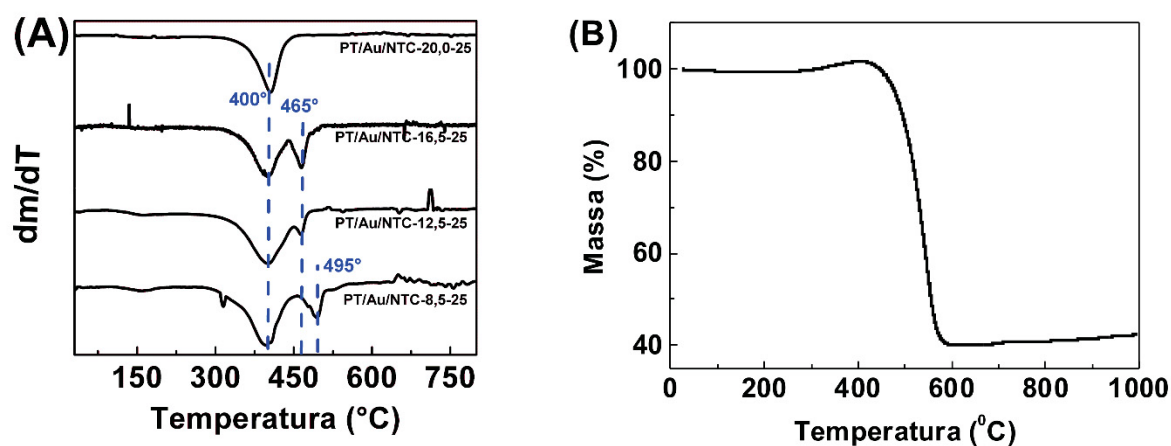
FONTE: O próprio autor.

FIGURA A11 – ESPECTRO RAMAN DO NTC UTILIZADO NA SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS PT/Au/NTC.



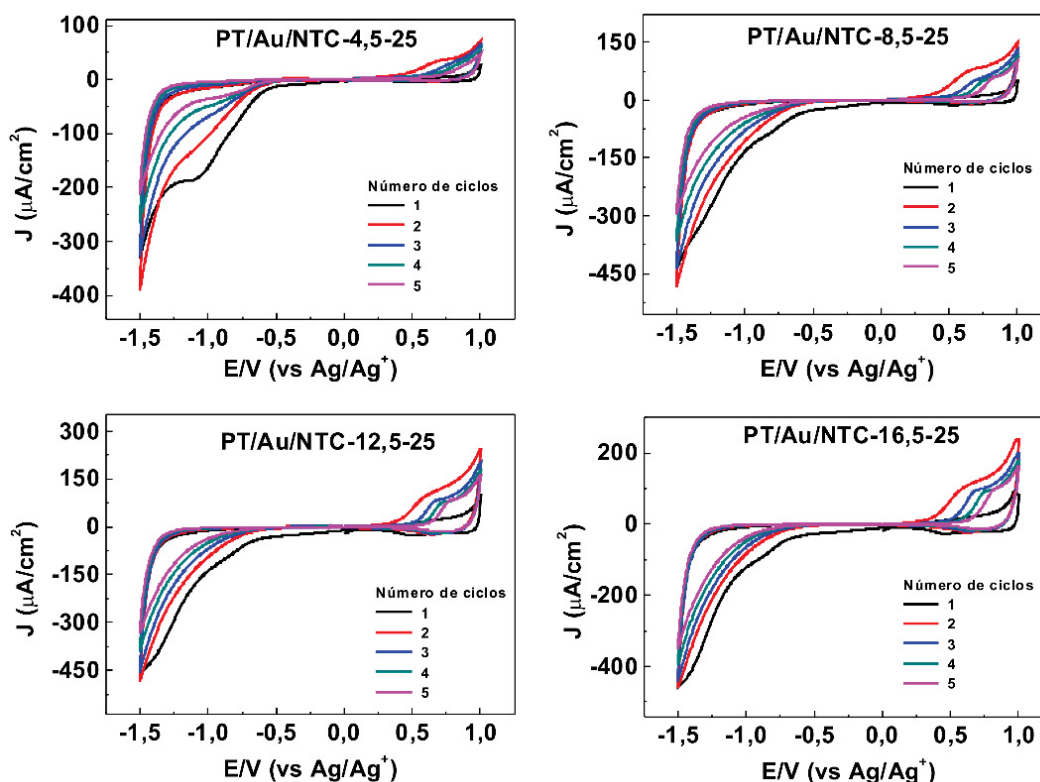
FONTE: O próprio autor.

FIGURA A12 – (A) DERIVADAS DAS CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA DOS FILMES DE PT/Au/NTC COM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO E (B) CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA DO NTC PRODUZIDO NO GRUPO GQM, QUE FORAM UTILIZADOS NAS SÍNTESES DOS FILMES PT/Au/NTC.



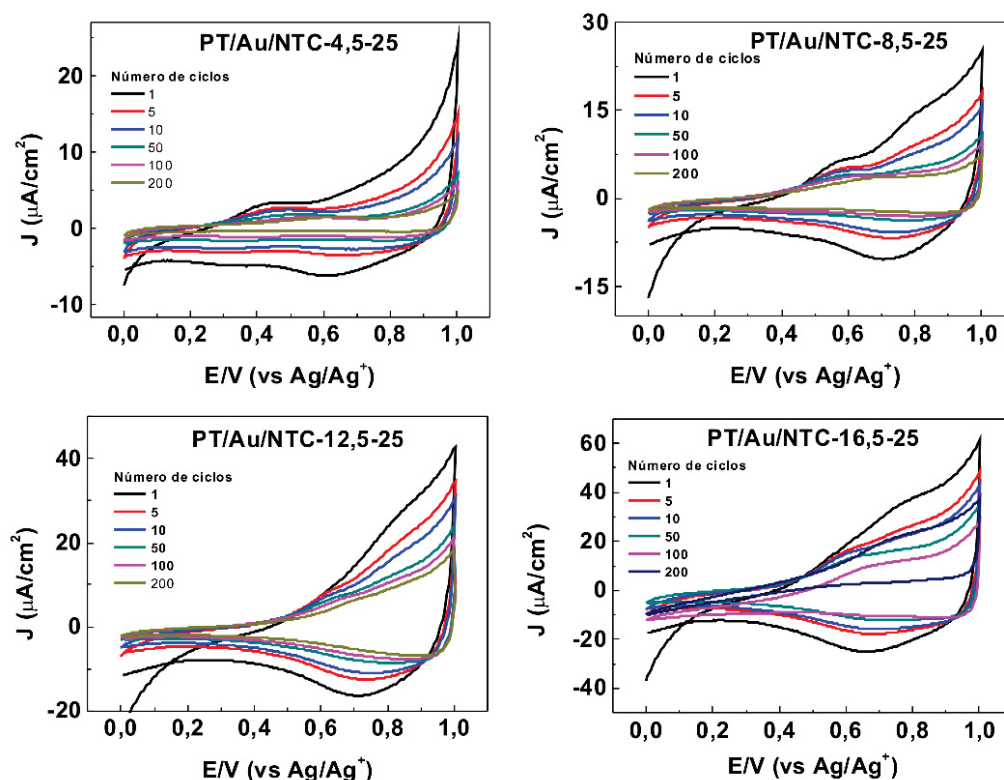
FONTE: O próprio autor.

FIGURA A13 – VC DOS FILMES DE PT/Au/NTC COM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO. CONDIÇÕES: 0,1 M LiClO₄ EM CH₃CN, -1,5 A 1,0 V, vs Ag/Ag⁺, 30 mV s⁻¹.



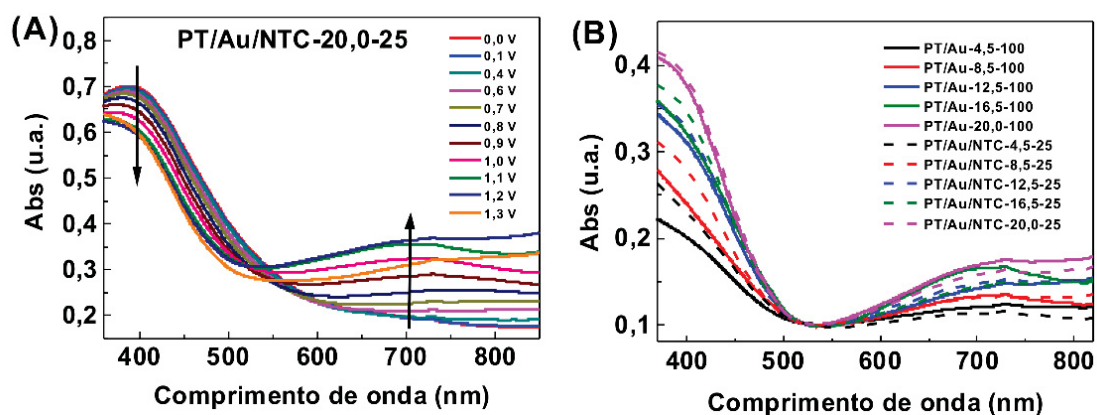
FONTE: O próprio autor.

FIGURA A14 – VOLTAMETRIAS CÍCLICAS DOS FILMES DE PT/Au/NTC COM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO. CONDIÇÕES: 0,1 M LiClO₄ EM CH₃CN, 0,0 A 1,0 V, vs Ag/Ag⁺, 30 mV s⁻¹.



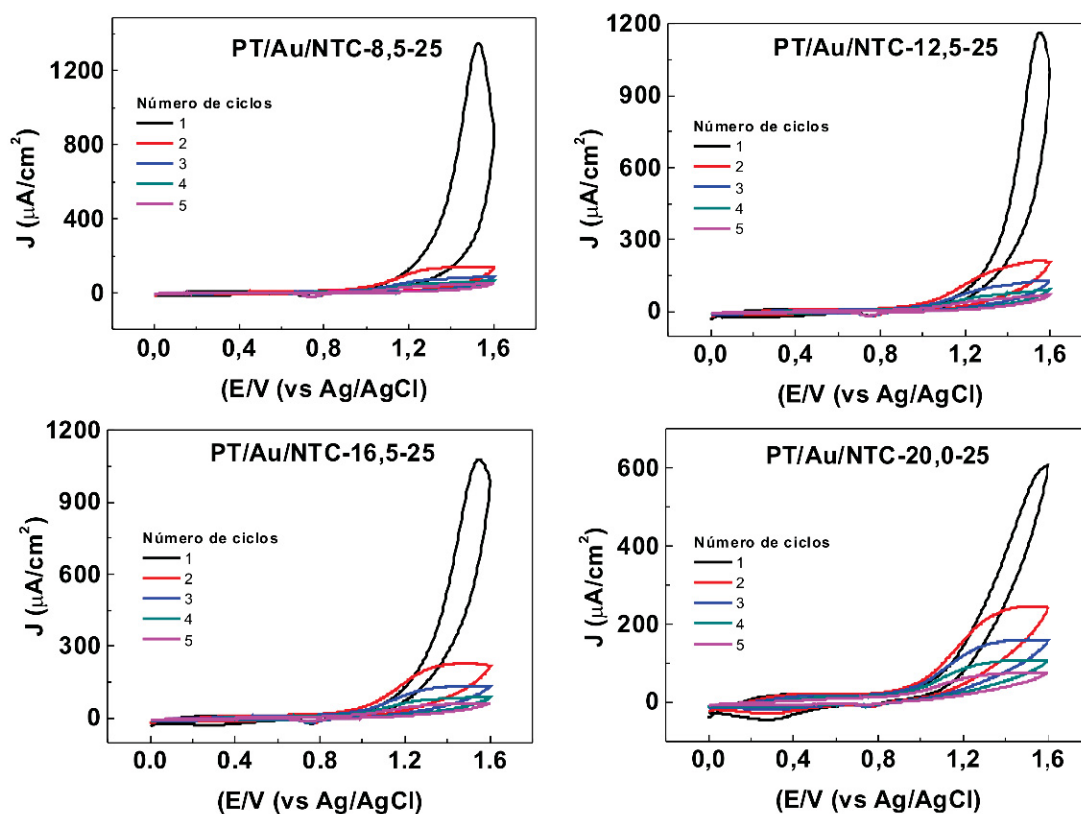
FONTE: O próprio autor.

FIGURA A15 – (A) MEDIDA DE ESPECTROELETROQUÍMICA UV-VIS DO FILME PT/Au/NTC-20,0-25 E (B) ESPECTROS UV-VIS DOS FILMES PT/Au E PT/Au/NTC COM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO NO ESTADO DE OXIDAÇÃO MÁXIMA (APLICANDO-SE 1,2 V).



FONTE: O próprio autor.

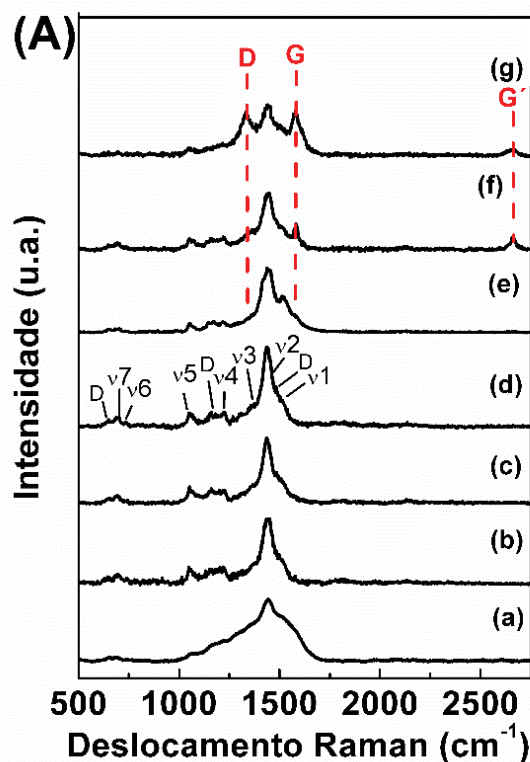
FIGURA A13 – VOLTAMETRIA CÍCLICA DO FILME PT/Au/NTC COM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO. CONDIÇÕES: 0,1 M TAMPÃO FOSFATO, pH 3,0, 0,0 A 1,6 V, vs Ag/AgCl, 30 mV s⁻¹.



FONTE: O próprio autor.

As características estruturais do PT formado nos filmes com diferentes quantidades de NTC não diferem muito entre si, cujo os espectros Raman são dispostos na FIGURA A17.

FIGURA A17 – ESPETROS RAMAN DAS AMOSTRAS (a-b) PT/Au-4,5-100; (c) PT/Au/NTC-4,5-0,25; (d) PT/Au/NTC-4,5-2,5; (e-g) PT/Au/NTC-4,5-25.



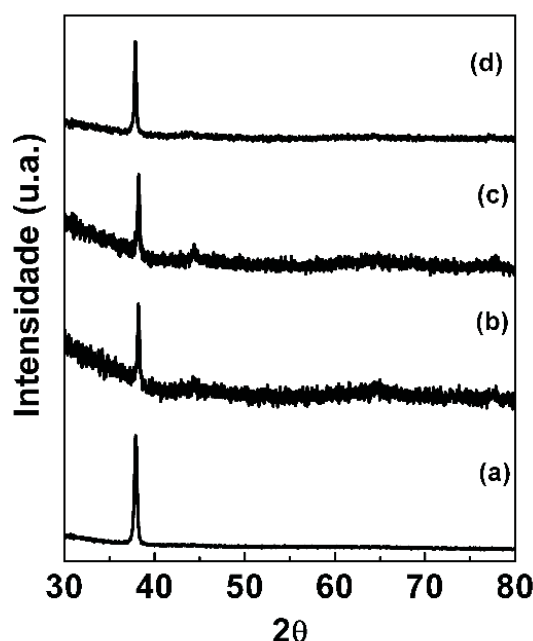
FONTE: O próprio autor.

Nos espectros Raman, o que pode ser avaliado é quanto à homogeneidade dos espectros dos diferentes filmes, na qual o filme PT/Au-4,5-100, cuja caracterização já foi discutida, mostra espectros mais heterogêneos, com bandas de PT bastante defeituosas e alargadas em alguns pontos (FIGURA A17 (a)), e em outros, bandas um pouco mais definidas e estreitas (FIGURA A17 (b)), indicando que o polímero ainda está na fase inicial de formação. Os filmes PT/Au/NTC-4,5-0,25 e PT/Au/NTC-4,5-2,5 (FIGURA A14 (c) e FIGURA A14 (d) apresentam espectros similares por toda a amostra, na qual o perfil espectral majoritário é do PT, com bandas um pouco alargadas, que se deve ao tempo de reação empregado, que não permite maior grau de polimerização e a formação de longas cadeias de PT. As bandas relacionadas aos NTCs, como as bandas D, G e G', não aparecem nos espectros, provavelmente porque a concentração de NTC nesses filmes é

muito pequena em relação ao PT, na qual o sinal do polímero se sobrepõe ao do NTC. Já o filme PT/Au/NTC-4,5-25 (FIGURA A17 (e-g)) apresenta espectros mais heterogêneos, indicando a presença do PT em todas as regiões, porém a de NTC somente em alguns pontos da amostra, como mostrado anteriormente no mapeamento Raman.

As medidas de raios X de pó dos filmes com diferentes quantidades de NTC são dispostas na FIGURA A18. Os difratogramas exibem perfis similares aos filmes anteriores, representando a estrutura cfc do ouro metálico, com o pico correspondente ao plano (111) muito mais intenso comparado aos outros, novamente apontando um crescimento anisotrópico das partículas de ouro, como já discutido anteriormente.^[124, 176]

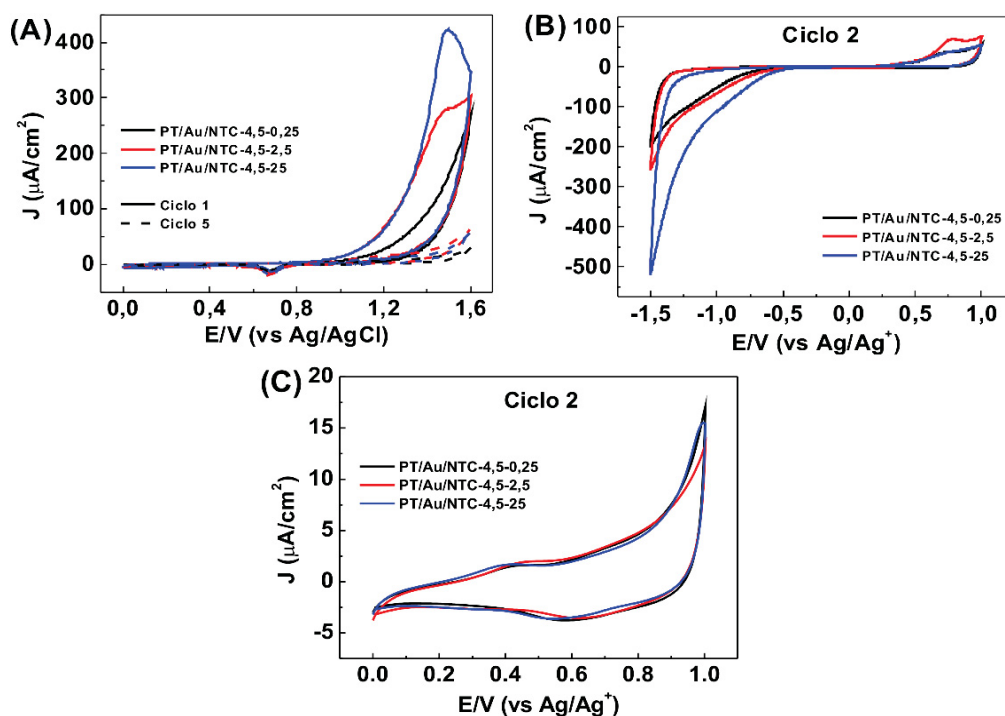
FIGURA A18 – DIFRATOGRAMAS DOS FILMES (a) PT/Au-4,5-100; (b) PT/Au/NTC-4,5-0,25; (c) PT/Au/NTC-4,5-2,5 E (d) PT/Au/NTC-4,5-25.



FONTE: O próprio autor.

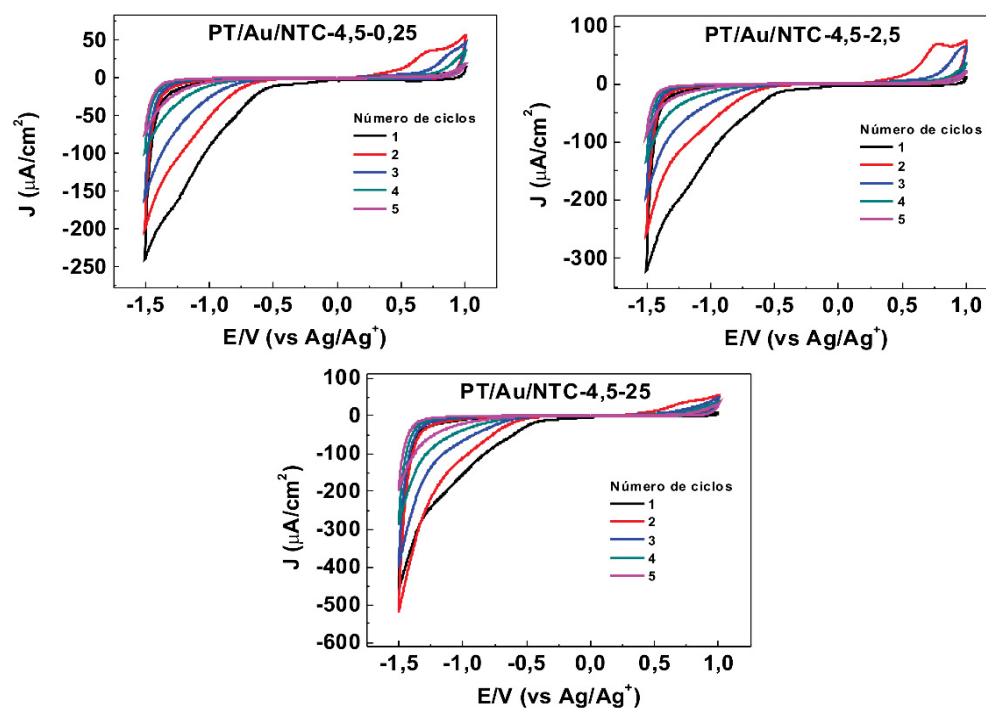
A caracterização eletroquímica dos filmes com diferentes quantidades de NTC, tanto em meio orgânico como em meio aquoso, é resumida na FIGURA A19, e na FIGURA A20, FIGURA A21 e FIGURA A22 são dispostos os voltamogramas completos de cada filme. O comportamento eletroquímico dos filmes em meio orgânico e meio aquoso seguem o mesmo raciocínio dos demais, não havendo grandes alterações nas densidades de corrente e nem deslocamentos de potenciais de processos redox nos filmes. O que se pode dizer é que existe uma tendência de aumento da densidade de corrente conforme a quantidade de NTC aumenta no filme, visto pelo incremento crescente de corrente do filme PT/Au/NTC-4,5-0,25 até o PT/Au/NTC-4,5-25 (FIGURA A19A e FIGURA A19B).

FIGURA A19 – VC DOS FILMES DE PT/Au/NTC COM DIFERENTES QUANTIDADES DE NTC, SENDO (A) CICLO 1 E 5, EM CONDIÇÕES: 0,1 M TAMPÃO FOSFATO, pH 3,0, 0,0 A 1,6 V, vs Ag/AgCl, 30 mV s⁻¹; (B) CICLO 2, EM CONDIÇÕES: 0,1 M LiClO₄ EM CH₃CN, -1,5 A 1,0 V, vs Ag/Ag⁺ E (C) CICLO 2, EM CONDIÇÕES: 0,1 M LiClO₄ EM CH₃CN, 0,0 A 1,0 V, vs Ag/Ag⁺, 30 mV s⁻¹.



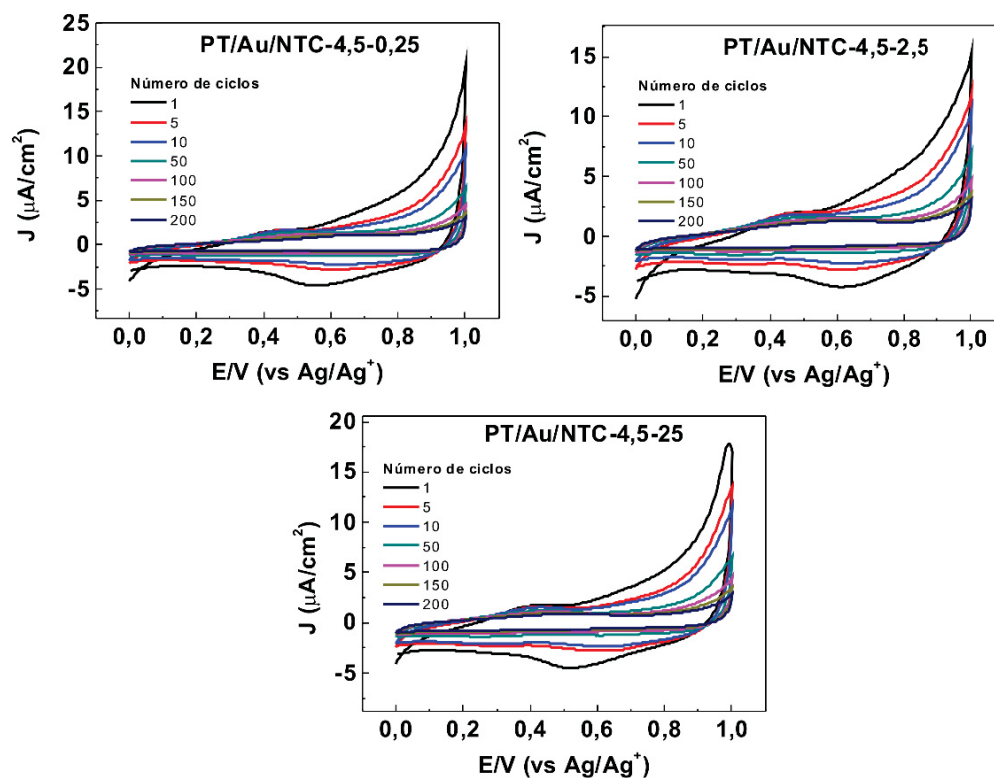
FONTE: O próprio autor.

FIGURA A20 – VC DOS FILMES DE PT/Au/NTC COM DIFERENTES QUANTIDADES DE NTC. CONDIÇÕES: 0,1 M LiClO₄ EM CH₃CN, -1,5 A 1,0 V, vs Ag/Ag⁺, 30 mV s⁻¹.



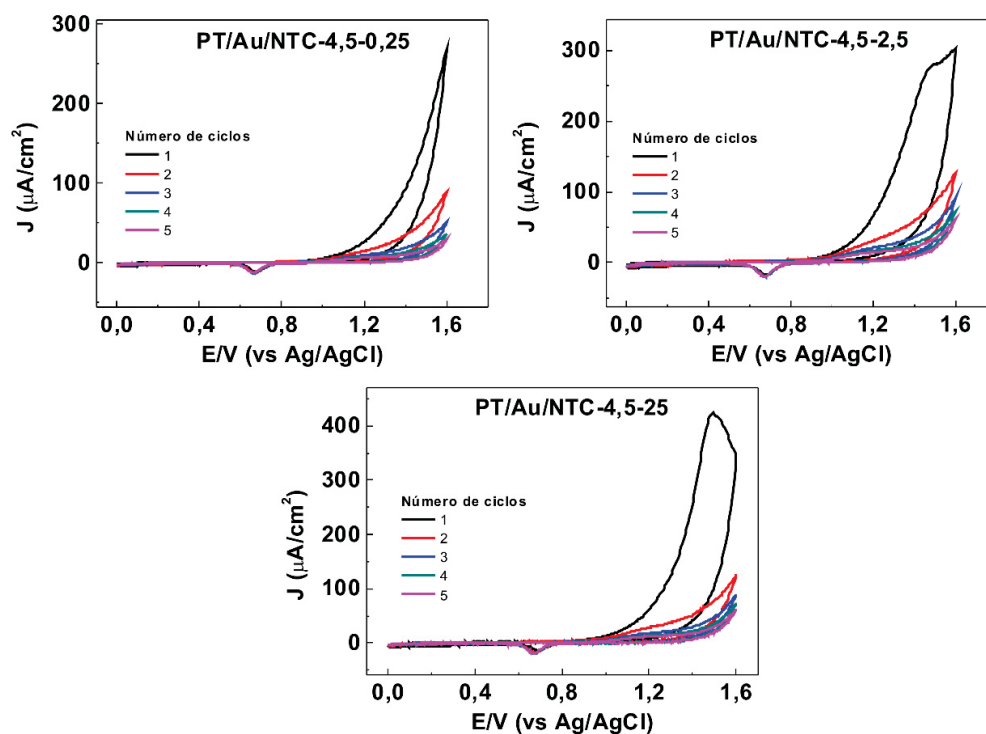
FONTE: O próprio autor.

FIGURA A21 – VC DOS FILMES DE PT/Au/NTC COM DIFERENTES QUANTIDADES DE NTC. CONDIÇÕES: 0,1 M LiClO_4 EM CH_3CN , 0,0 A 1,0 V, vs Ag/Ag^+ , 30 mV s^{-1} .



FONTE: O próprio autor.

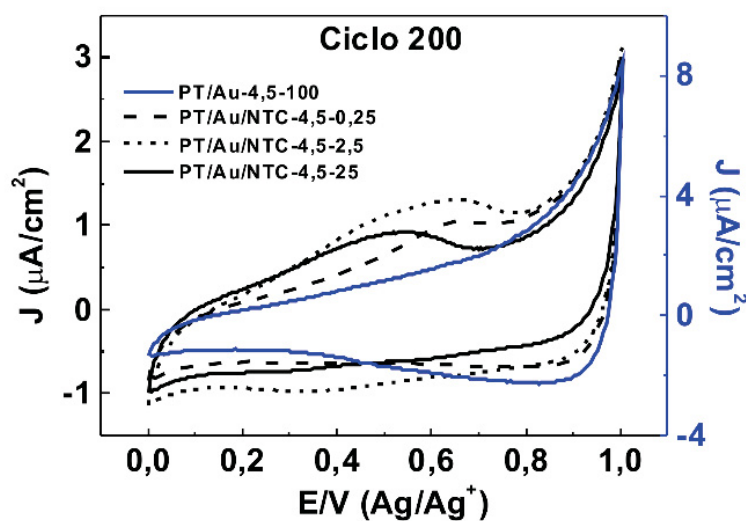
FIGURA A22 – VC DO FILME PT/Au/NTC COM DIFERENTES QUANTIDADES DE NTC. CONDIÇÕES: 0,1 M TAMPÃO FOSFATO, pH 3,0, 0,0 A 1,6 V, vs Ag/AgCl , 30 mV s^{-1} .



FONTE: O próprio autor.

Entretanto, o mais relevante são as contribuições dos NTCs observadas nos estudos de estabilidade eletroquímica (FIGURA A23), na qual os filmes foram ciclados em meio orgânico, de 0,0 a 1,0 V, durante 200 ciclos. Ao contrário do filme PT/Au-4,5-100, todos os filmes contendo NTCs apresentaram processos redox do PT ao final de 200 ciclos e o filme com maior quantidade de NTC (PT/Au/NTC-4,5-25) mostrou o processo de oxidação do PT ainda presente em menores potenciais, indicando a maior estabilidade das cadeias longas e neutras nesse filme.

FIGURA A23 – (A) VC DOS FILMES COM DIFERENTES QUANTIDADES DE NTC (200° CICLO).



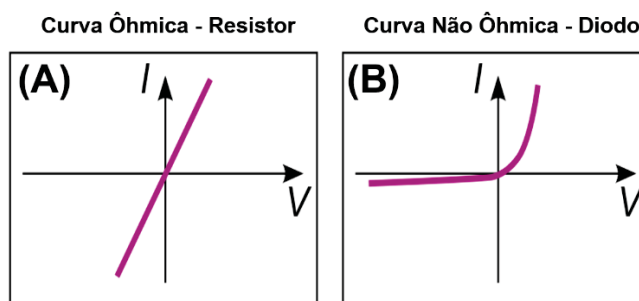
FONTE: O próprio autor.

APÊNDICE II – CÉLULAS FOTOVOLTAICAS – DEFINIÇÕES E CARACTERIZAÇÃO

A unidade básica que compõe um dispositivo fotovoltaico é a chamada célula solar, que pode ser definido como um dispositivo constituído por uma camada semicondutora, que possui dois terminais, sendo um o pólo positivo e o outro negativo, que funciona como um diodo em condições sem iluminação e quando iluminado é capaz de gerar uma fotovoltagem.^[153]

Em termos práticos, um diodo é um componente eletrônico constituído geralmente de um semicondutor (silício ou germânio) que faz a condução da corrente elétrica somente em um sentido da tensão aplicada.^[177] Uma das funções do diodo é a de retificador, ou seja, converter a corrente alternada em contínua, permitindo sua utilização comum como energia elétrica doméstica para funcionar aparelhos, carregar baterias, etc. Uma das ferramentas para se verificar tal comportamento nos materiais é através de curvas características de corrente-tensão (curvas $I \times V$) que medem a corrente em função de uma tensão externa aplicada. Para ilustrar, na figura abaixo são representadas as curvas $I \times V$ de um material condutor FIGURA A24A e de um diodo FIGURA A24B, respectivamente.

FIGURA A24 – CURVAS CARACTERÍSTICAS DE CORRENTE-TENSÃO DE UM (A) RESISTOR E (B) DIODO.



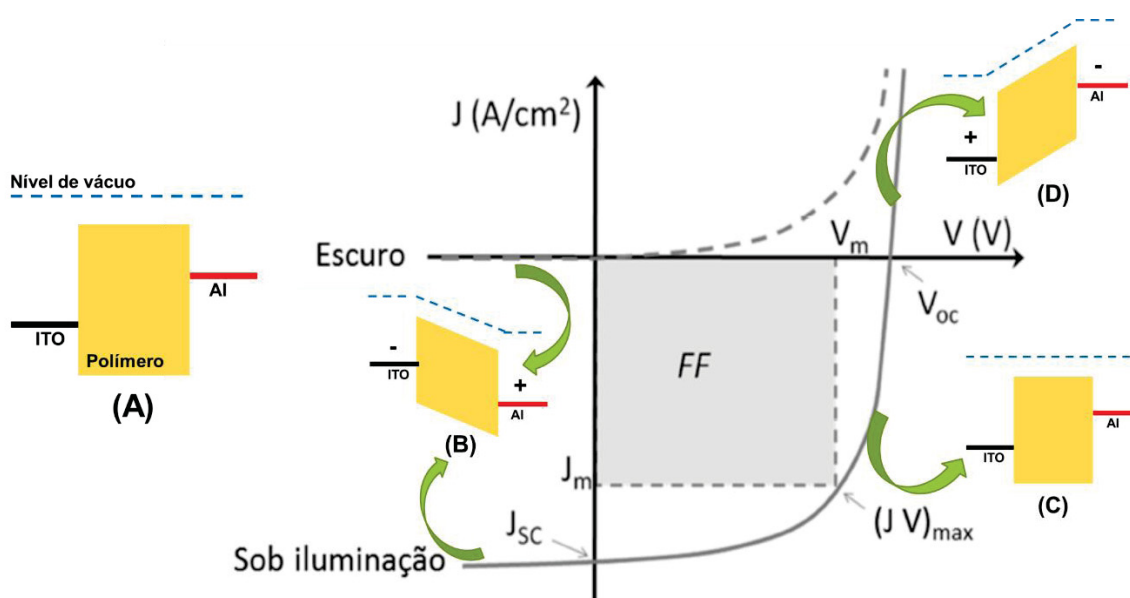
FONTE: Adaptado de [178].

Os materiais condutores, normalmente metais, apresentam uma curva linear, indicando que a corrente aumenta conforme aumenta a tensão tanto em sentidos positivos como negativos. Todos os materiais que seguem esse perfil linear são denominados ôhmicos, porque seguem a lei de ohm $V = i \cdot R$, onde V é a tensão externa aplicada (V), i é a corrente (A) e R é a resistência do material (Ω).^[178] Como já comentado, o diodo somente conduz em um sentido de tensão e são formados por semicondutores, uma vez que para tal comportamento retificador precisam apresentar uma junção assimétrica para ocorrer a separação de cargas no dispositivo.^[153] Portanto, assumindo a condução em tensões positivas, tem-se que a intensidade da corrente é praticamente nula em tensões negativas

e em tensões positivas a condução não segue uma relação linear com a tensão, sendo que as curvas que não são lineares são chamadas de curvas não-ôhmicas.

As curvas características de corrente-tensão das células solares no escuro e sob iluminação são representadas na FIGURA A25, na qual a curva tracejada representa a curva na ausência de luz (escuro) e a curva contínua sob iluminação. Em cada quadrante do gráfico, está ilustrado um diagrama de níveis de energia simplificado de uma célula solar composta por ITO e Al como eletrodos e um polímero semiconductor como camada ativa, representando a situação respectiva na curva. ^[179]

FIGURA A25 – CURVAS JXV DE UMA CÉLULA SOLAR NO ESCURO (TRACEJADO) E SOB ILUMINAÇÃO (CONTÍNUO) E A REPRESENTAÇÃO DE CADA SITUAÇÃO DA CURVA EM TERMOS DE NÍVEIS ENERGIA DOS ELETRODOS EM UM DISPOSITIVO, SENDO A SITUAÇÃO (A) SEM TENSÃO APLICADA; (B) EM $V < 0$; (C) EM $0 < V \approx V_{oc}$ E (D) $V > V_{oc}$.



11

FONTE: Adaptado de [179].

Então, quando se tem uma tensão externa aplicada ou a presença de uma resistência, uma tensão é criada na célula fotovoltaica, ou seja, uma diferença de potencial entre os terminais da célula é estabelecida. Se a célula não é iluminada (curva tracejada), gera-se uma corrente que flui no sentido oposto da fotocorrente (adotando-se a fotocorrente como positiva), chamada de *corrente escura*.^[153] Entretanto, como dito anteriormente, a maioria das células solares funcionam como diodos na ausência de luz, portanto, essa corrente será praticamente nula em sentido contrário da tensão ($V < 0$) e somente tomará valores maiores se a tensão for positiva ($V > 0$), que é o comportamento retificador. ^[153]

Já sob iluminação (curva contínua), a célula irá produzir uma fotovoltagem e uma fotocorrente. Essa fotovoltagem é análoga a força eletromotriz (f.e.m) de uma bateria, ou

seja, é a capacidade de produção de energia de um dispositivo, mais conhecido como voltagem ou tensão (*bias*) de um dispositivo; no caso das células solares, é chamada de fotovoltagem porque é uma tensão gerada quando a célula é exposta à luz. ^[153] Quando os terminais da célula não estão conectados, essa tensão é denominada **tensão de circuito aberto** (V_{oc} - do inglês *open circuit voltage*), e nessa condição, os níveis de energia dos eletrodos podem ser representados pela FIGURA A25A, em que estão em condição praticamente de banda plana, não havendo barreiras para geração de corrente. ^[179] Dessa forma, quando uma conexão entre os eletrodos é estabelecida, os elétrons fluem naturalmente pelo circuito gerando uma corrente elétrica, chamada de **corrente de curto circuito** (I_{sc} - do inglês *short circuit current*). ^[153] Como a intensidade da corrente e a tensão são dependentes das condições de iluminação e da área iluminada do dispositivo, é conveniente referir-se à corrente como **densidade de fotocorrente de curto circuito** (J_{sc}). ^[153] Essa relação entre a intensidade da iluminação e corrente produzida pode ser expressa pela *Eficiência Quântica Externa* da célula (*IPCE* – do inglês *Incident Photon to Converted Electron efficiency*), em que se obtém a quantidade de fótons que estão sendo convertidos em cargas livres em um dado comprimento de onda da luz incidente, dado pela equação (i):

$$IPCE (\%) = \frac{h c J_{sc}}{I_0 \lambda} \quad (i), \quad [153]$$

onde h é a constante de Planck ($m^2 \text{ kg s}^{-1}$), c é a velocidade da luz ($m \text{ s}^{-1}$), I_0 a intensidade da luz incidente ($W \text{ m}^{-2}$) e λ é o comprimento de onda (nm).

Então, em tensão reversa sob iluminação, a célula exibe uma pequena fotocorrente, devido à existência da V_{oc} , ou seja, a célula funciona como um fotodetector, cuja corrente não é conduzida devido ao comportamento retificador. ^[153] Essa situação é similar ao do dispositivo no escuro, e os níveis de energia dos eletrodos são representados pela FIGURA A25B, na qual existe uma barreira muito grande para que as cargas consigam fluir e portanto não há condução. ^[179] Em tensões diretas, na faixa de $0 < V \leq V_{oc}$, a célula absorve luz e gera cargas livres, que são drenadas para um circuito externo, produzindo corrente elétrica. ^[153] Nesse estágio, os níveis de energia dos eletrodos são representados pela FIGURA A25C, na qual os níveis adquirem novamente o modo de banda plana, não havendo barreiras para o escoamento de cargas. ^[179] Quando a $V = V_{oc}$, a polarização dos eletrodos aumenta e assim a célula interrompe o fornecimento de energia, uma vez que todos as cargas livres estão sendo consumidos nos eletrodos. Em $V \gg V_{oc}$, entra-se no regime de funcionamento dos diodos emissores de luz, ou LEDs do inglês *Light Emitting Diodes*, ^[153] na qual a polarização dos eletrodos se intensifica devido à injeção de cargas

nos eletrodos (FIGURA A25D), e nesse estágio a célula passa a consumir energia, gerando uma corrente elétrica.^[179]

Para obter-se a eficiência da célula fotovoltaica, considera-se a área integrada do ponto da curva onde se tem um valor máximo de tensão (V_m) por um valor máximo de densidade de corrente (J_m). O produto desses pontos fornece então o ponto de energia máxima (P) e a área integrada o *fator de preenchimento* (FF – do inglês *Fill Factor*).^[153, 180] Do fator de preenchimento calcula-se a eficiência (η) do dispositivo. As equações respectivas para cada um são apresentadas no texto da discussão da tese, nas equações (1) e (2), respectivamente.

ANEXO I – PRODUÇÕES NO PERÍODO 2014-2018

Artigos científicos:

- C. S. Inagaki, M. M. Oliveira, A. J. G. Zarbin. Direct and one-step synthesis of polythiophene/gold nanoparticles thin films through liquid/liquid interfacial polymerization. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2018, 516, 498-510.
- C. S. Inagaki, M. M. Oliveira, M. F. Bergamini, L. H. Marcolino-Junior, A. J. G. Zarbin. Facile synthesis of three component nanocomposite thin films based on polythiophene, gold nanoparticles and carbon nanotubes. (submetido)

Participação em congressos:

- 38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.
- 39ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.
- 46º World Chemistry Congress, 40ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química e 49ª IUPAC
- 41ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.
- 6º Encontro Anual do INCT de Nanomateriais de Carbono.
- ACS/SBQ Skill Workshop for Young Brazilian Scientists and Engineers
- I Workshop Paranaense sobre Nanomateriais e Materiais Funcionais

Apresentação de trabalho em congresso:

- Inagaki, C. S.; Salvatierra, R. V.; Oliveira, M. M.; Zarbin, A. J. G. One-pot synthesis and characterization of polythiophene and polythiophene/carbon nanostructures composite thin films. 38ª RASBQ, Águas de Lindóia, SP, 2015. (Pôster)
- Inagaki, C. S.; Oliveira, M. M.; Zarbin, A. J. G. Síntese e caracterização de filmes finos de PT/NPs de ouro utilizando o método interfacial líquido-líquido. 39ª RASBQ, Goiânia, GO, 2016. (Pôster)
- Inagaki, C. S.; Oliveira, M. M.; Zarbin, A. J. G. Interfacial synthesis and characterization of polythiophene/gold nanoparticles nanocomposite as thin films. 6º INCT, Curitiba, PR, 2016. (Pôster)
- Inagaki, C. S.; Salvatierra, R. V.; Oliveira, M. M.; Neves, M. F. F.; Lima, L. F.; Roman, L. Z.; Zarbin, A. J. G. Thin films of polythiophene/gold nanoparticles hybrid composite obtained by a single step method. 46º World Chemistry Congress, 40ª RASBQ e 49ª IUPAC, São Paulo, SP, 2017. (Pôster)

- Inagaki, C. S.; Neves, M. F. F.; Lima, L. F.; Oliveira, M. M.; Roman, L. S.; Zarbin, A. J. G. Polythiophene/Au and polythiophene/Au/CNTs nanocomposite thin films to organic solar cell application. 41^a RASBQ, Foz do Iguaçu, PR, 2018. (Pôster)
- Inagaki, C. S.; Neves, M. F. F.; Lima, L. F.; Oliveira, M. M.; Roman, L. S.; Zarbin, A. J. G. Síntese e caracterização de filmes finos de nanocompósitos entre politiofeno e nanopartículas de ouro e sua aplicação em células solares orgânicas. I Workshop Paranaense sobre Nanomateriais e Materiais Funcionais, Londrina, PR, 2018. (Oral)